

Sulfimide-Reaktionen vom Sulfuryl-diisocyanat

von

Werner Siegelin
aus Nürnberg

1965 № 90



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Sulfimide

Reaktionen vom Sulfuryl-diisocyanat

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Werner S i e g e l i n

aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Vorliegende Arbeit wurde von Februar 1964
bis März 1965 am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin Meuwsen,

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, danke ich
herzlich für die zahlreichen Ratschläge und Belehrungen,
sowie für die jederzeit freundliche Unterstützung und
das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
A l l g e m e i n e r T e i l	7
Thermische Umlagerung von $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	8
Thermische Umlagerung von Na-, NH_4 -, K-Imidodisulfamid	10
Tetrasulfimid und seine Salze	11
Hydrolysen mit 2 n ClH	15
Doppelsalze mit $(\text{O}_2\text{SNK})_4$	16
Reaktion von Imidodisulfamid mit Sulfurylchlorid und Verhalten von Imidodisulfamid in siedendem Acetonitril	20
Umsetzung von Imidodisulfamid mit Phosgen	21
Imidosulfamid aus Amidoschwefelsäurechlorid und Sulfamid	21
Sulfuryl-diisocyanat	23
Harnstoff-sulfonsäure-imid; Harnstoff-monosulfonsäureamid	25
Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäureamid	26
Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäureamid-Salze	28
Hydrolysen	29
Alkalische Hydrolyse	31
Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat mit substituierten Sulfamiden	32
Verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isocyanat-gruppen im Sulfuryl-diisocyanat	32
V e r s u c h s t e i l	35
Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	35
Analytische Verfahren	41
Thermische Umlagerung von freiem Imidodisulfamid	45
Thermische Umlagerung von Ammonium-imidodisulfamid	52
Thermisches Verhalten von K-Imidodisulfamid	53

Salze vom tetrameren Sulfimid	54
Hydrolysen mit 2 n ClH	65
Gemischte Salze vom $(O_2SNK)_4$	68
Umsetzung von Imidodisulfamid mit Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 1	75
Erhitzen von Imidodisulfamid in Acetonitril	78
Umsetzung von Imidodisulfamid mit Phosgen im Mol- verhältnis 2 : 1	79
Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid und Sulfamid	80
Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäureamid	86
Hydrolysen von Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäure- amid	93
Umsetzung von N,N-Dimethylsulfamid mit Sulfuryl- diisocyanat	103
Carbonyl-sulfamid-sulfamidcarbonsäure-äthylester	106
Carbonyl-disulfamid und Salze	110
Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat mit Imidodisulf- amid	115
L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s	116

Z u s a m m e n f a s s u n g

Erhitzt man freies Imido-disulfamid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH}_2)_2$ 8 h auf 190° , so erhält man mit 60 % Ausbeute in kaltem Wasser schwerlösliches NH_4 -Tetrasulfimid. Es wurde auch als $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Neben Tetrasulfimid treten ~15 % Trisulfimid und wahrscheinlich Polysulfimid-sulfonate, $\text{HO}(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{SO}_3\text{Me}$ auf. Sie ließen sich nur papierchromatographisch erkennen.

Die thermische Umlagerung von NH_4 -Imido-disulfamid, die nach OBERSEITHER (10) bei 200° zum NH_4 -Trisulfimid, $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$, führt, wurde bestätigt. Ausbeute: 57 %.

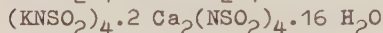
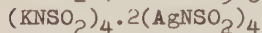
Erhitzt man dagegen K-Imido-disulfamid, $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, unter gleichen Bedingungen, so gelangt man mit 65 % Ausbeute zum Imido-disulfonat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, nicht zum K-Trisulfimid.

Durch Umsetzung von $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Suspension mit Metall-sulfaten, wurden neu dargestellt: Cu(II)-, Ni(II)-, Al- und Hydroxylammonium-Tetrasulfimid. Durch Reaktion von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit Benzylamin und Hydrazinhydrat wurden $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{HNSO}_2)_4$ und $(\text{N}_2\text{H}_5\text{NSO}_2)_4$ gewonnen. Erstmals wurde Hexammin-chrom(III)-Tetrasulfimid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, erhalten.

Mit verschiedenen Tetrasulfimiden wurde ihre Hydrolyse durch kalte und siedende 2 n ClH hinsichtlich der Menge des dabei entstandenen SO_4^{2-} untersucht und mit der von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{-Trisulfimid}$ verglichen.

Bei der Reaktion von Kalium-imido-disulfamid $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit O_2SCL_2 im Molverhältnis 1 : 1 in siedendem Acetonitril, entsteht $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ neben wenig, vermutlich höheren Ring-Verbindungen.

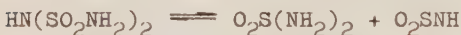
von $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$, das auch aus den Komponenten zu gewinnen ist, ausgehend, wurden folgende Doppelsalze erstmals dargestellt:



Setzt man das K, NH_4 -Tetrasulfimid mit Ba- bzw. SrCl_2 um, so erhält man einfaches Ba- bzw. Sr-Tetrasulfimid.

Die Auswertung des Debeyogrammes von $(\text{AgNSO}_2)_4$ zeigt, daß es wahrscheinlich mit höheren Ringen schwach verunreinigt ist. Darauf deutet auch die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung vom $(\text{H}_3\text{CNSO}_2)_4$ in Benzol hin.

Die Umsetzung von freiem Imido-disulfamid mit Sulfurylchlorid in siedendem Acetonitril im Molverhältnis 1 : 1 liefert mit 25 % Ausbeute $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ und 52 % $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$. Dies läßt sich damit erklären, daß in siedender $\text{CH}_3\text{-CN}$ -Lösung ein Gleichgewicht



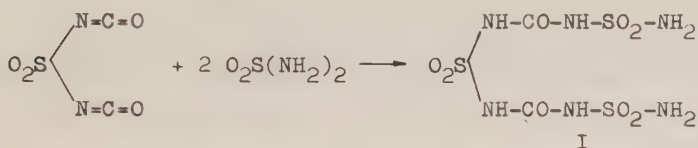
vorliegt. O_2SNH trimerisiert sich und $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ liefert mit O_2SCl_2 wie bekannt $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$. Dem entspricht, daß $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ 16 h allein in siedendem $\text{H}_3\text{C-CN}$ erhitzt $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ mit 25 % Ausbeute und mit 5 % $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ gibt.

Bei 8 stündigem Einwirken von OCCl_2 auf $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in CH_3CN bei 60° gewinnt man mit ~75 % Ausbeute $\text{OC}(\text{NHSO}_2\text{NH}_2)_2$, wobei der $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ -Anteil mit OCCl_2 reagiert.

Erhitzt man Amidoschwefelsäurechlorid, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{Cl}$, mit Sulfamid, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-NH}_2$, im Molverhältnis 1 : 1 in Acetonitril 20 h, so erhält man beim Aufarbeiten NH_4 -

Trisulfimid mit ~60 % neben NH_4 -Tetrasulfimid mit 15 % Ausbeute. Erhitzt man nur 7 h, so läßt sich in Übereinstimmung mit APPEL und BERGER (34) reines Imido-disulfamid, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, mit 50 % Ausbeute isolieren.

Bei der Umsetzung von Sulfuryl-di-isocyanat $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ mit Sulfamid $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ im Molverhältnis 1 : 2 entsteht in kaltem Acetonitril gemäß



Sulfuryl-di-harnstoff-monosulfonsäureamid (I). Es ist beständig, schmilzt bei 148° (Zers.) und wird von kaltem H_2O und den üblichen organ. Solventien kaum gelöst.

Die Imid-wasserstoffatome sind acid. Folgende Metallderivate wurden erstmals gewonnen:

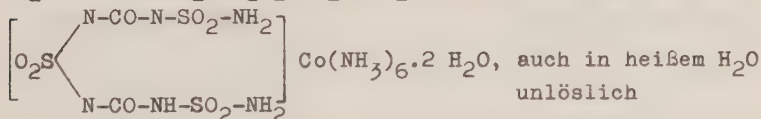
$\text{O}_2\text{S}(\text{NK}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mit neutraler Reaktion sehr gut wasserlöslich

$\text{O}_2\text{S}(\text{NK}-\text{CO}-\text{NK}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mit stark alkalischer Reaktion sehr gut wasserlöslich

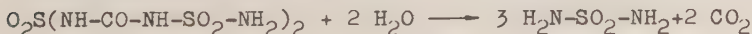
$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}, \text{NH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sehr gut H_2O -löslich

$\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \text{Ag}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, H_2O -unlöslich und lichtempfindlich

$\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \text{Ba}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, in heißem H_2O löslich



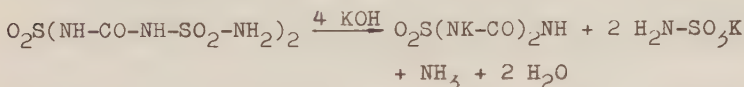
Durch siedendes Wasser oder heiße 2 n ClH wird I hauptsächlich vom Kettenende her gespalten:



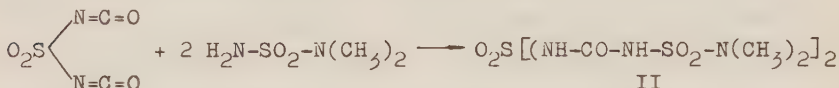
Daneben läuft auch zu ~25 % die symmetrische Spaltung des Moleküls unter Bildung von Sulfat ab:



Durch Lauge wird die Verbindung unter Bildung von Cyclo-sulfuryl-biuret gespalten:

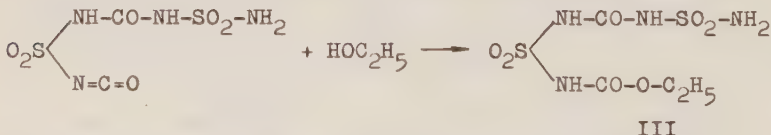


Umsetzung von N,N-Dimethylsulfamid, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, mit Sulfuryl-di-isocyanat, $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$, im Molverhältnis 2 : 1 führte zum Sulfuryl-diharnstoff-N,N-dimethylmonosulfonsäureamid:



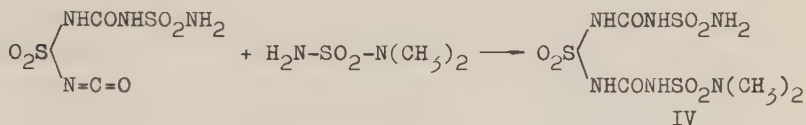
Es ist eine zweiwertige Säure, in Wasser schwer löslich; gegen heißes Wasser und siedende 2 n ClH praktisch beständig.

Die Reaktion von $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ mit Sulfamid im Molverhältnis 1 : 1 führt bei -40° in Acetonitril zum nicht isolierten Sulfuryl-monoharnstoff-monosulfonsäureamid-isocyanat, das in CH_3CN -Lösung mit der berechneten Menge Alkohol nach



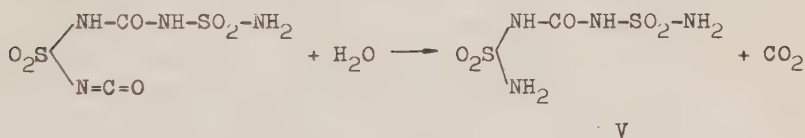
zum Sulfo-urethan III reagiert; Schmp. 147° (Zers.). Es ist gut löslich im Wasser, Alkohol und Dioxan. Fast unlöslich ist es in Benzol.

Durch Umsetzung von gelöstem Sulfuryl-monoharnstoff-monosulfonsäureamid-isocyanat mit $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gelangt man zur unsym. methylierten Verbindung IV.



Schmp. $135 - 137^\circ$ (Zers.); in kaltem Wasser schwer mit saurer Reaktion löslich; gut löslich in Alkonol. Siedendes Wasser, rascher heiße 2 n ClH zersetzen unter SO_4 -Bildung.

Die Reaktion mit der äquimolaren Menge Wasser durchgeführt, liefert Carbonyldisulfamid V:



Es ist beständig; schmilzt zwischen $143 - 149^\circ$ (Zers.) und ist eine zweiwertige Säure. Davon wurden folgende Metallderivate dargestellt:

$[\text{OC}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, löslich in heißem H_2O und 2 n ClH
 $[\text{OC}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, unlöslich in heißem H_2O ; löslich in 2 n Säuren

$\text{OC}(\text{NK}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gut löslich in H_2O mit alkalischer Reaktion

$\text{OC}(\text{Nag}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$, in 2 n NO_3H löslich; lichtempfindlich
 $\text{OC}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$, in kaltem H_2O und üblichen organ. Solventien unlöslich.

Umsetzung von Imido-disulfamid $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit Sulfuryl-diisocyanat im Molverhältnis 2 : 1 in Acetonitril erbrachte keine Kettenverlängerung, sondern lieferte I (50 %).

Allgemeiner Teil

Salze des Imidodisulfamids waren bereits um die Jahrhundertwende bekannt. So berichten 1905 HANTZSCH und Mitarbeiter (1, 2) über ein Ag-Imidodisulfamid, das sie aus der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit gasförmigem Ammoniak gewonnen hatten. EPHRAIM und GUREWITSCH (3) gelangten 1910 mit flüssigem Ammoniak zum NH_4 -Imidodisulfamid. Erst durch die 1950 von KIRSSANOW (7) gefundene Reaktion von Sulfamid mit heißer verdünnter Kali-Lauge



wurde reines Imidodisulfamid und dessen Salze leicht zugänglich. Durch Umsetzung von Na-Imidodisulfamid mit 10 n SO_4H_2 erhielt KIRSSANOW (7) das freie $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ vom Schmp. $167 - 169^\circ$. JOSEPH (5) gewann es 1955 mit sehr guter Ausbeute, indem er $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ durch eine sauer beladene Permutit-Säule schickte und die kalte wässrige Lösung im Hochvakuum eindampfte. Durch Umsetzung von K-Imidodisulfamid mit absolut-methanolischem ClH vermied LEIDERER (6) die hydrolytische Zersetzung und erhielt so $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ vom Schmp. 169° mit 90 % Ausbeute.

Imidodisulfamid ist eine farblose Verbindung vom Schmp. 169° , die leicht in Wasser, sowie Acetonitril, Aceton oder Äthylacetat löslich ist. In Benzol und Äther ist es unlöslich. Gegenüber kalter Natronlauge verhält sich Imidodisulfamid wie eine starke einwertige Säure; der Imido-Wasserstoff läßt sich leicht durch Metalle ersetzen. KIRSSANOW und SOLOTOW (7) beschreiben das NH_4 -, Na-, Ag-, Ba-, Cu(II)-, Pyridin-, α -Aminopyridinium- und Aniliniumsalz, WOLSTEIN und SLUTZKAJA (8) das Ni- und Zn-Salz, JOSEPH (5) das Hydrazinium- und Benzidiniumsalz. Mit Ag^+ bildet sich neben $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ (10) auch ein

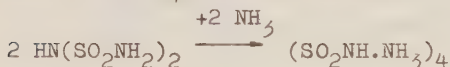
Tri-Silbersalz, $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NHAg})_2$, (9) das wir bislang nicht erhalten konnten.

Thermische Umlagerung von freiem Imidodisulfamid

Beim trockenen Erhitzen von NH_4 -Imidodisulfamid auf $180 - 210^\circ$ gewann 1958 OBERSEITHER (10) mit etwa 60 % Ausbeute NH_4 -Trisulfimid. Beim Nacharbeiten und der papierchromatographischen Prüfung ließen sich keine anderen bei der Reaktion entstehenden Stoffe erkennen.

Bei dem bislang noch nicht untersuchten thermischen Verhalten von freiem Imidodisulfamid, fanden wir, daß bei $185 - 190^\circ$ und einer mittleren Reaktionsdauer von 12 h etwa 15 % NH_4 -Trisulfimid und 60 % NH_4 -Tetrasulfimid entstehen.

Wahrscheinlich werden zwei Moleküle Imidodisulfamid zum Tetrasulfimid zusammentreten. Nach Aufnahme des festen Reaktionsgutes in 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ unter Eiskühlung läßt sich NH_4 -Tetrasulfimid mit 60 % Ausbeute isolieren:



Neben wenig Trisulfimid, entstehen wahrscheinlich auch Polysulfimid-Sulfonate, $\text{HO}(\text{SO}_2\text{NH})_n\text{SO}_3\text{Me}$, was sich chromatographisch, als auch durch saure Hydrolyse erkennen läßt. Daneben kann beim trockenen Erhitzen von Imidodisulfamid auch



ablaufen. Sulfamid lagert sich dabei fast quantitativ in NH_4 -Trisulfimid (20) um; das hypothetische monomere O_2SNH liefert auch höhere Kettenglieder, deren Menge mit steigender Temperatur als auch zunehmender Reaktionsdauer an-

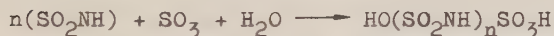
steigt.

KUBIK und WANEK (14) nehmen zur Bildung von ringförmigen Sulfimiden einen ähnlichen Reaktionsverlauf an.

APPEL und HUBER (15) formulieren 1954 die cyclische Sulfimid-Bildung über das hypothetische monomere Sulfimid, das zu ringförmigem Tri- oder Tetra-sulfimid führt. Sie erhielten erstmals polymere Sulfimide durch Einleiten von NH_3 in SO_3 , gelöst in Nitromethan:



Das monomere Sulfimid lagert sich jedoch nicht nur zu ringförmigen Tri- und Tetra-sulfimiden zusammen, sondern auch zu SO_2NH -Ketten, die an den Enden mit SO_3 und H_2O reagieren:



Es entstehen Polysulfimid-sulfonsäuren. Diese können aber nicht nur aus kettenförmigen Sulfimiden, sondern auch aus ringförmigen entstehen und zwar durch sulfolytische Ringöffnung. Wir glauben Polysulfimid-sulfonsäuren papierchromatographisch beim trockenen Erhitzen von freiem Imidodisulfamid bei höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer nachgewiesen zu haben. Sie zeigten sich auch im Papierchromatogramm beim thermischen Zerfall von $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ bei $220 - 240^\circ$.

Auf entsprechend zusammengesetzte Thionylimide und Polythionylimide mit S(IV) sei nur hingewiesen; FLUCK und BECKE-GOEHRING (11); BECKE-GOEHRING und SALIBA (17) und P. W. SCHENK (18).

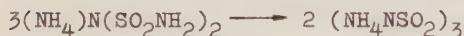
Wie BENCKER (13) zeigte, ist auch freies $(\text{O}_2\text{SNH})_4$ unbeständig. Auch beim thermischen $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ -Zerfall entsteht zum Teil saures Tetrasulfimid. Deshalb ist wahr-

scheinlich auch die Tetrasulfimid-Ausbeute nach Lösen des Reaktionsgutes in Wasser und anschließendem $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz gering. Die wässrige Lösung enthält Sulfat; dies beweist, daß $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{NSO}_2)_4$ in Wasser hydrolysiert. Um den Zerfall des freien Tetrasulfimides möglichst einzuschränken, wurde das erkaltete Reaktionsgut unter Eiskühlung mit kaltem $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dann steigt die Ausbeute an NH_4 -Tetrasulfimid von 50 % bis über 60 %.

Thermische Umlagerung von Na-, NH_4 -, K-Imidodisulfamid

Erhitzt man Na-Imidodisulfamid trocken auf 210° , so soll nach OBERSEITHER (loc.cit.) Na-Trisulfimid mit 50 - 60 % Ausbeute zu erhalten sein. Bei unserer chromatographischen Untersuchung zeigte sich, daß das Reaktionsgut durchaus uneinheitlich war.

Die thermische Umlagerung von NH_4 -Imidodisulfamid wurde 1958 von OBERSEITHER (loc.cit.) beschrieben. Bei 210° entsteht innerhalb 6 Stunden bis zu 80 % NH_4 -Trisulfimid:



Diese Angaben können wir im wesentlichen bestätigen. Die zusätzliche papierchromatographische Untersuchung erweist das so erzeugte Trisulfimid frei von anderen Stoffen; auch unverändertes NH_4 -Imidodisulfamid war im Reaktionsgut nicht zu erkennen.

Wie beim freien $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wird auch beim NH_4 -Salz in der Hitze zunächst Spaltung

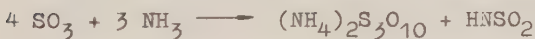


eintreten. Das in der Schmelze gebildete monomere $O_2SNH.NH_3$ polymerisiert sich zum NH_4 -Trisulfimid, während $O_2S(NH_2)_2$ die bekannte zum NH_4 -Trisulfimid führende Umlagerung erleidet.

Bei der thermischen Behandlung von Kalium-Imido-disulfamid bei $180 - 210^\circ$ innerhalb von 6 - 12 Stunden verflüchtigt sich wenig NH_3 und etwas eines gelben Stoffes. Jedoch hinterbleibt kein Trisulfimid, sondern nach Lösen in heißer 0,1 proz. KOH mit 65 % Ausbeute das in kaltem Wasser schwerlösliche Kalium-Imidodisulfonat, $HN(SO_3K)_2$, dessen Entstehung noch zu klären ist. Unabhängig davon scheint das thermische Verhalten vom Imidodisulfamid und seinen Salzen vom jeweiligen Kation abhängig zu sein.

Tetrasulfimid, $(O_2SNH)_4$ und seine Salze

1953 berichten APPEL und GOEHRING (12) über die Bildung von tetramerem Sulfimid beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von SO_3 in H_3C-NO_2 bei 0° :



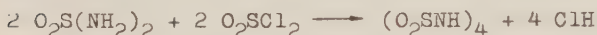
Sie isolierten nach Abtrennung des ausgefallenen Trisulfats aus der H_3C-NO_2 -Lösung ein Ag-Sulfimid in sehr kleiner Ausbeute. Es läßt sich im Gegensatz zum $(AgNSO_2)_3$ nicht aus Wasser umkristallisieren, jedoch mit JCH_3 in C_6H_6 -lösliches $(H_3C-NSO_2)_4$ vom Schmp. 212° überführen.

BECKE-GOEHRING (19) berichtet 1961 über die Entstehung von Tetrasulfimid durch Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid mit Pyridin:



Die Anzahl gleichzeitig erzeugter Mole Trisulfimid sei etwa doppelt so groß.

1963 erhielten BENCKER, LEIDERER und MEUWSEN (23) NH_4 -Tetrasulfimid durch 18 stündige Reaktion von O_2SCl_2 und $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ in siedendem Acetonitril



mit 25 % Ausbeute. Das in kaltem Wasser nur zu 2 % lösliche $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ läßt sich im Gegensatz zum leichtlöslichen $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$, aus heißem Wasser umkristallisieren.

PAPENFUHS (16) fand 1962, daß in siedendem Acetonitril suspendiertes Na-sulfamid mit O_2SCl_2 zu etwa 16 % sich nach



umsetzt. Ag- und Ba-tetrasulfimida wurden isoliert.

Wir gewannen Tetrasulfimid mit etwa 60 % Ausbeute durch trockenes Erhitzen von freiem $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ auf 190° und $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz beim Aufarbeiten des festen Reaktionsgutes:



Es wurde daraus das in kaltem Wasser schwerlösliche NH_4 -Tetrasulfimid, sowie Barium-Tetrasulfimid, Hexahydrat bzw. Dihydrat, $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, isoliert.

NH_4 -Tetrasulfimid gibt mit Ba^{2+} im neutralen oder schwach essigsäuren Medium schwerlösliches, in kalter 2 n ClH leicht lösliches $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Durch seinen höheren Hydratwasser-Gehalt unterscheidet es sich von dem aus Wasser umkristallisierbarem Ba-Trisulfimid, $\text{Ba}_3[(\text{NSO}_2)_3]_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$. Bei 110° und 0,1 Torr läßt sich

Ba-Tetrasulfimid-Hexahydrat über P_4O_{10} nur bis zum Dihydrat entwässern.

Setzt man eine wässrige Suspension von $Ba_2(NSO_2)_4 \cdot 6 H_2O$ nach BENCKER (loc.cit.) mit der äquivalenten Menge K_2SO_4 in der Siedehitze um, so fällt in der Kälte $(KNSO_2)_4 \cdot 2 H_2O$ aus. Es läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren. Bei 110° und 0,1 Torr über P_4O_{10} geht das Dihydrat in die Wasser- und Sulfat-freie Verbindung über.

Reines $(KNSO_2)_4 \cdot 2 H_2O$ durch Einwirkung von heißer wässriger KOH auf NH_4 -Tetrasulfimid darzustellen, gelang nicht. Wie schon BENCKER fand, entstehen dabei stets Gemische nicht genau stöchiometrischer Zusammensetzung. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß $(NH_4NSO_2)_4$ durch längere Einwirkung von heißer Lauge teilweise zerstört wird.

Läßt man $Ba_2(NSO_2)_4 \cdot 6 H_2O$ in siedend heißer wässriger Suspension mit der äquivalenten Menge $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ reagieren, so entsteht neben $BaSO_4$ eine tiefblaue Lösung. Engt man sie schonend ein, versetzt dann mit dem 8-fachen Volumen Aceton, so fällt Cu(II)-Tetrasulfimid. Es bildet Hydrate mit 12, 8, 4, 2 Molekülen Kristallwasser.

Setzt man analog Ba-Tetrasulfimid mit heißer $NiSO_4$ -Lösung um und fällt die grüne Lösung mit Dioxan-Isopropanol-Gemisch, so scheidet sich kristallines, grünes $Ni_2(NSO_2)_4 \cdot 12 H_2O$ ab, aus dem beim Erhitzen auf 110° bei 0,1 Torr Sulfat-freies $Ni_2(NSO_2)_4 \cdot 2 H_2O$ entsteht.

Auf ähnliche Weise gewannen wir Al-Tetrasulfimid, $Al_4[(NSO_2)_4]_3 \cdot 12 H_2O$.

Aus $(NH_4NSO_2)_4$ und 50 proz. Hydrazinhydrat wurde

Hydrazinium-Tetrasulfimid ($\text{N}_2\text{H}_5\text{NSO}_2$)₄ erstmals gewonnen. Es sind farblose, in Wasser und CH_3OH gut lösliche, in Äther unlösliche Kristalle. Bei der N-Bestimmung mit Selen-Reaktionsgemisch nach WIENINGER (21) läßt sich der Hydrazinstickstoff nicht erfassen. Dieser Befund wurde durch Beleganalysen an $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{SO}_4\text{H}$ bestätigt.

Hydroxylammonium-Sulfat mit wässriger Suspension von $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf $50 - 60^\circ$ erhitzt, lieferte Hydroxylammonium-Tetrasulfimid ($\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HNSO}_2$)₄. Es ist gut löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther.

Aus NH_4 -Tetrasulfimid und Benzylamin entstand Benzylammonium-Tetrasulfimid, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNSO}_2$)₄. Wie die von BENCKER (loc.cit.) dargestellte n-Butylammonium-Verbindung, ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{HNSO}_2$)₄, ist auch die Benzyl-Verbindung in kaltem Wasser gut löslich.

Analog dem Trisulfimid (20) liefert auch Tetrasulfimid mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ im neutralen oder schwach essig-saurem Gebiet das schwer lösliche orangefarbene $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Demgegenüber besitzt die aus Trisulfimid erzeugte Luteo-Verbindung die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Beide Verbindungen wurden durch saure Hydrolyse mit heißer und kalter 2 n ClH unterschieden. Das orange-farbene Oktahydrat vom Luteo-Tetrasulfimid läßt sich bei 110° und 0,2 Torr über P_4O_{10} in die sulfat- und wasserfreie Verbindung überführen. Doch tritt dabei geringfügiger NH_3 -Verlust ein. Das wasserfreie Salz ist hygroskopisch und löst sich wie sein Hydrat mäßig in kalter 2 n ClH auf.

Wie das 1953 von JOSEPH (22) erhaltene Hexammin-Cr(III)-Trisulfimid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NSO}_2)_3$, gewannen wir aus

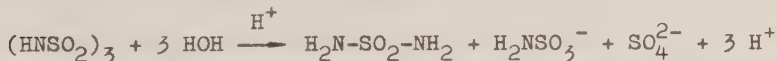
$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung das leuchtend gelbe, in kaltem Wasser unlösliche Tetrasulfimid-Oktahydrat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Es fällt quantitativ an und ist im neutralen und schwach saurem Gebiet schwer, in kalter 2 n ClH mäßig löslich. Heiße konz. Laugen scheiden $\text{Cr}(\text{OH})_3$.aq ab. In konz. Salzsäure löst sich die Verbindung orangefarben. Wie das entsprechende Co-Luteosalz läßt sich $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bei 110° und 0,1 Torr über P_{4010} unter geringerem NH_3 -Verlust in die wasserfreie Verbindung umwandeln.

Hydrolysen mit 2 n ClH

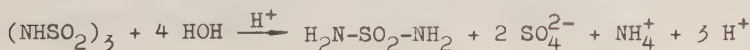
JOSEPH (loc.cit.) fand 1955, daß eine 0,5 - 1 proz. wässrige $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ -Lösung in der Siedehitze langsam NH_3 abspaltet; nach etwa 30 min. Sieden tritt mit Ba^{2+} die erste Trübung auf. Die Lösung reagiert dann deutlich sauer.

BENCKER (loc. cit.) stellte fest, daß siedende NH_4 -Tetrasulfimid-Lösung gleicher Konzentration auch NH_3 abspaltet und zwar mehr als NH_4 -Trisulfimid. Die NH_4 -Tetrasulfimid-Lösung reagiert dann sauer gegen Universal-Indikatorpapier, jedoch bleibt die Sulfat-Reaktion mit Ba^{2+} aus.

Die Hydrolyse von Trisulfimid mit kalter 2 n ClH wurde zuletzt 1959 von LEIDERER (6) quantitativ untersucht und verläuft bei Raumtemperatur nach:



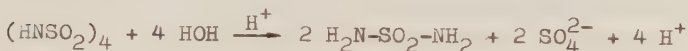
Bei 25° ist nach 48 Stunden 1 Mol Sulfat entstanden. Mit siedender 2 n ClH sind schon nach 2 h gemäß



je Mol Trisulfimid 2 Mol Sulfat erzeugt worden.

Cr- oder Co-Luteo- sowie $C_6H_5CH_2NH_3^+$ -Salze vom Tetra-Sulfimid sind in der Kälte praktisch gegen 2 n ClH beständig. Nach 48 h wurde etwa 1 - 2 % vom Gesamt-S mit Ba^{2+} gefällt.

BENCKER (loc.cit.) zeigte, daß Tetrasulfimid in siedender 2 n ClH schon nach 20 min gemäß



zerfallen ist. Je mol Tetrasulfimid sind 2 Mol fällbares Sulfat entstanden. Dieser Hydrolysenverlauf mit 2 n ClH wurde durch eigene Versuche bestätigt.

Gleichzeitig gelang es zu zeigen, daß der Hydrolysen-Fehlbetrag beim Hexammin-Co(III)-Tetrasulfimid (24) durch zu langes Erhitzen mit 2 n ClH entsteht. Dabei erleidet das gebildete Sulfamid über 3 % hinausgehend Hydrolyse.

Doppelsalze mit $(O_2SNK)_4$

Auf der Suche nach einer Synthese zum Aufbau höherer Ringe mit sich wiederholender $-NH-SO_2$ -Gruppe, wurde die Umsetzung von Kalium-imido-disulfamid mit Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 in wasserfreiem Acetonitril untersucht. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgutes mit NH_3/H_2O und anschließendem Umkristallisieren aus heißem Wasser, isolierten wir grobe, farblose Kristalle der Formel $(KNSO_2)_4 \cdot 2 (NH_4NSO_2)_4$. Diese Zusammensetzung bleibt auch bei Änderung des Molverhältnisses der Ausgangsstoffe gewahrt.

Stellt man das gemischte Kalium-Ammonium-tetra-sulfimid durch Lösen entsprechender Mengen K- und NH_4 -tetrasulfimid in wenig neuem Wasser her, so reagiert die Zusammensetzung des Mischsalzes sehr scharf auf geringe Änderungen im Molverhältnis der Ausgangsstoffe.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser gut löslich. In wässriger und mineralsaurer Lösung tritt bei Raumtemperatur keine Hydrolyse ein.

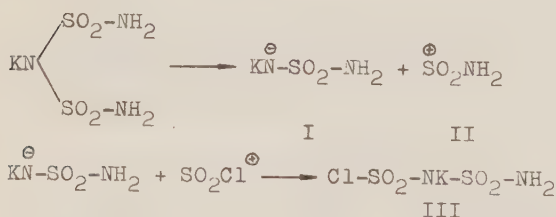
Von diesem K- NH_4 -Doppelsalz ausgehend, wurde noch ein K-Hexammin-Co(III)-sulfimid $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4 [(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$, ferner das $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 (\text{AgNSO}_2)_4$ und $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 \text{ Ca}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ gewonnen.

Ein K-Ba-Tetrasulfimid ließ sich nicht erzeugen, statt seiner entstand $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Davon ausgehend stellten wir nach (55) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ und $(\text{AgNSO}_2)_4$ dar.

Der Vergleich des von unserem Ag-sulfimid aufgenommenen Debeyogramm mit denen von $(\text{AgNSO}_2)_4$ und $(\text{AgNSO}_2)_3$ nach MEUWSEN und PAPENFUHS (49) ergab, daß unser Präparat keine merkliche Menge Trisulfimid enthält. Dieser Befund wurde durch Papierchromatographie des Ammonsalzes, welches aus dem Silbersalz dargestellt wurde, bestätigt; auch beim Aufbringen hoher Konzentrationen auf das Papierchromatogramm zeigt sich nur ein Substanzfleck, der an der Startlinie zurückbleibt. Außerdem ist aus dem Debeyogramm ersichtlich, daß wahrscheinlich noch andere höhere Ringe in sehr geringer Konzentration enthalten sind. Viele Linien decken sich in etwa mit den von BECKE-GOEHRING (12) für das $(\text{AgNSO}_2)_4$ angegebenen. Die Löslichkeit des Ba-Salzes in heißem Wasser zeigt ebenfalls, daß die Substanz praktisch aus reinem Tetrasulfimid besteht.

Mit Methyljodid stellten wir aus dem Ag-Salz die Methyl-Verbindung dar. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab Werte, die 12 - 15 % höher, als die für $(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$ berechneten lagen. Auch dieser Befund stützt unsere Annahme, daß in dem Reaktionsgut der Umsetzung $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit O_2SCl_2 neben Tetrasulfimid noch höhere Ringe in geringer Konzentration enthalten sind.

Bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Kalium-imido-disulfamid wird dies an besonders polarer Stelle, der in der Mitte befindlichen Imidogruppe, gespalten. Dann erfolgt elektrophiler Angriff des nach BECKE-GOEHRING (33) in dem sehr polaren Lösungsmittel CH_3CN denkbaren SO_2Cl^+ , das sich aus O_2SCl_2 bildet:



Dabei entsteht ein in Substanz bis jetzt noch nicht gefasstes Sulfamidsulfonsäurechlorid, dessen intermediäres Auftreten ZÖLLNER (25) bei der Tetrasulfimidsynthese nach BENCKER, LEIDERER, MEUWSEN (23) auch annahm. In einem Zweierstoß ist dann die Bildung des Tetrasulfimid möglich.



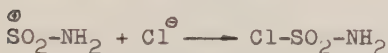
Für das Kation II sind zwei Möglichkeiten zur Stabilisierung möglich

a) Abspaltung eines Protons und Übergang in das von verschiedenen Autoren (14, 15, 33, 34) postulierte monomere Sulfimid.

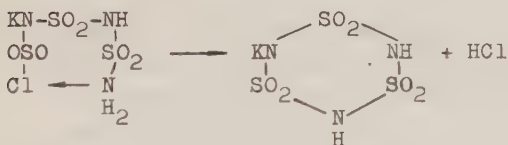


Dieses wird nun unter Polymerisation (34) hauptsächlich in ringförmige Verbindungen übergehen. Deshalb konnten wir papierchromatographisch Trisulfimid im Reaktionsgut finden.

b) Nach Heidelberger Arbeiten (33, 34) ist die Dissoziation nach: $\text{O}_2\text{SCL}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{SCL}^+ + \text{Cl}^-$ wahrscheinlich. Deshalb ist die Bildung von Amidoschwefelsäurechlorid in dem Reaktionsgemisch aus II und Cl^- möglich.



Dieses könnte nun mit III zum $\text{Cl-SO}_2\text{-NK-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-NH}_2$ weiterreagieren. Durch nachfolgende intermolekulare nucleophile Verdrängungssubstitution ist dann ebenfalls die Bildung von Tri-sulfimid möglich.

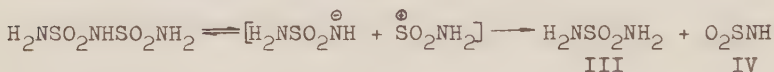


Gleichzeitig ist mit diesem Reaktionsweg der beim gebildeten Tetrasulfimid etwas zu hohe Kaliumgehalt einzusehen.

Reaktion von Imido-disulfamid mit Sulfurylchlorid und Ver-
halten von Imido-disulfamid in siedendem Acetonitril

BENCKER, LEIDERER, MEUWSEN (23) zeigten, daß in siedendem $\text{CH}_3\text{-CN}$ aus Sulfamid und Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 das $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit etwa 25 - 30 % Ausbeute entsteht. Analog hofften wir aus $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und O_2SCl_2 ein NH_4 -Salz des noch unbekannten $(\text{O}_2\text{SNH})_6$ zu erhalten. Im Reaktionsgut fanden sich aber wie sonst Tetrasulfimid und Trisulfimid im Mengenverhältnis 1 : 2; etwa 25 % des Reaktionsgutes teilen sich Amidosulfat, Sulfat und Polysulfimid-sulfonate, die papierchromatographisch zu erkennen sind.

Man kann annehmen, daß sich Imido-disulfamid in siedendem Acetonitril so verhält, als ob Sulfamid und monomeres Sulfimid im Molverhältnis 1 : 1 vorliege.



Das hypothetische O_2SNH kann sich nun zu Tri- und Tetrasulfimid polymerisieren, wobei aus energetischen Gründen die Trisulfimid-Bildung überwiegt. Sulfamid wird mit Sulfurylchlorid Tetrasulfimid liefern (23). In der Tat fanden wir auch etwa eine Ausbeute von 25 % Tetrasulfimid bezogen auf eingesetztes Imido-disulfamid.

Wenn der angegebene Reaktionsweg wahrscheinlich ist, dann sollte sich beim Erhitzen von Imido-disulfamid in Acetonitril über 16 h am Rückfluß nach der Aufarbeitung fast kein Tetrasulfimid und 25 % Trisulfimid finden. Bei der papierchromatographischen Untersuchung des in Methanol unlöslichen Anteils fanden wir in Fl. II noch einen Sub-

stanzfleck, dessen R_f -Wert zwischen dem des Trisulfimid und des Sulfuryl-disulfamid/Sulfat liegt.

Umsetzung von Imido-disulfamid mit Phosgen

DANNER (36) erhielt 1964 aus Sulfamid und Phosgen in Acetonitril bei Raumtemperatur mit 90 % Ausbeute



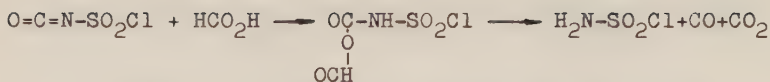
Carbonyl-disulfamid in farblosen Kristallen.

Phosgen reagiert bei Raumtemperatur kaum mit Imido-disulfamid. Erhitzt man seine Lösung in CH_3CN , so kann Imido-disulfamid teilweise in Sulfamid und monomeres Sulfimid gespalten werden. Sulfamid reagiert nun mit 74 % Ausbeute nach oben zum Carbonyl-disulfamid.

Die farblosen Kristallplättchen schmelzen zwischen 148 und 149° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und ist in der Kälte sehr beständig. Löst man wenig $\text{OC(NH-SO}_2\text{-NH}_2)_2$ in Lauge und versetzt mit einem Tropfen CuSO_4 -Lösung, so tritt augenblicklich intensive Violett-Färbung auf. Die Identität unseres Präparates mit dem von Herrn DANNER gewonnenem Carbonyl-disulfamid ergab sich aus dem Vergleich der IR-Spektren.

Imidosulfamid aus Amidoschwefelsäurechlorid und Sulfamid

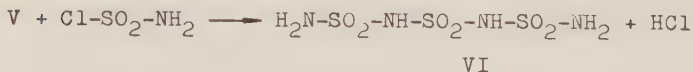
Amido-schwefelsäurechlorid $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ wurde 1959 von R. GRAF (37) erstmals dargestellt. APPEL und BERGER 1958 (38) machten durch die Synthese aus Chlorsulfonyl-isocyanat und Ameisensäure Amido-schwefelsäurechlorid leicht zugänglich.



Unabhängig von APPEL und BERGER 1964 (34) untersuchten wir die Reaktion Amidoschwefelsäurechlorid und Sulfamid im Molverhältnis 1 : 1 in siedendem Acetonitril. Bei einer Reaktionsdauer von 20 h konnten wir aus dem Reaktionsgut 15 % Tetrasulfimid und über 50 % Trisulfimid isolieren. Das entstandene Imido-disulfamid wurde papierchromatographisch nachgewiesen, ebenso eine Spur Sulfuryl-disulfamid. Das Mengenverhältnis Tetrasulfimid zu Trisulfimid beträgt bei dieser Reaktion etwa 1 : 3. An Hand dieses Befundes glauben wir folgenden Bildungsweg diskutieren zu können:



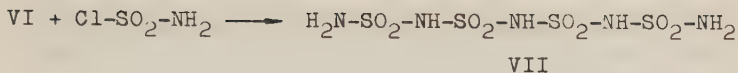
Wie auf Seite 20 dargelegt wurde, glauben wir auch bei dieser Reaktion die Sulfimid-Bildung aus V erklären zu können. Bei der papierchromatographischen Untersuchung konnten wir Sulfuryldisulfamid und wahrscheinlich noch höhere Kettenglieder nachweisen. Deshalb möchten wir noch einen anderen Reaktionsweg eroern:



Durch Ringschluß unter NH_3 -Abspaltung (nucleophile Verdrängung) entsteht aus VI Trisulfimid:



Die weitere Reaktion von VI mit Amidoschwefelsäurechlorid zu VII,



einer Substanz, die bisher noch nicht dargestellt werden konnte, dürfte nur in geringem Umfang vor sich gehen. Aus VII ließe sich durch intramolekulare NH_3 -Abspaltung die geringe Menge Tetrasulfimid, die im Reaktionsgut gefunden wurde erklären.



Verkürzt man die Reaktionsdauer auf 7 h, so läßt sich Imido-disulfamid in guter Ausbeute fassen. Beim Nacharbeiten einer Vorschrift von APPEL und BERGER (loc.cit.) fanden wir 50 % Imido-disulfamid. Als Nebenprodukt fanden wir bei der chromatographischen Untersuchung Trisulfimid, Sulfat, Sulfuryl-disulfamid, Amidosulfat und vermutlich eine Spur Sulfamidmonosulfonat.

Sulfuryldiisocyanat

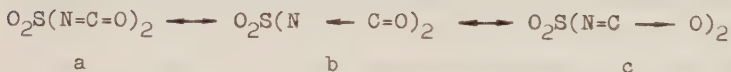
Pseudohalogenide der Schwefelsäure sind noch nicht in großer Zahl bekannt. Neben dem 1915 von T. CURTIUS (39) beschriebenen Sulfurylazid, $\text{O}_2\text{S}(\text{N}_3)_2$, ist 1956 von GRAF (40) das gemischte Pseudohalogenid Chlorsulfonyl-isocyanat, ClSO_2NCO , hergestellt worden. APPEL und GERBER (41) fanden 1958, daß sich das noch unbekannte Di-isocyanat der Schwefelsäure, $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$, in guter Ausbeute erhalten läßt, wenn Chlorsulfonyl-isocyanat mehrfach mit gut getrocknetem Silbercyanat auf 150 - 160° erhitzt wird. GRAF (42) erhielt aus SO_3 und Bromcyan ebenfalls $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$.

Sulfuryl-diisocyanate lassen sich nach APPEL und GERBER (43) auch aus Kaliumcyanat und Schwefeltrioxid darstellen.

Sulfuryl-diisocyanat ist eine farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei -4 bis -5° in langen Nadeln erstarrt und bei 139° siedet.

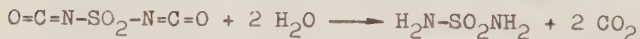
Mit Wasser, Alkoholen und Aminen reagiert die Verbindung heftig; in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Acetonitril und Äther ist sie ohne Reaktion gut löslich.

Die Reaktionsfähigkeit des Sulfuryl-diisocyanats läßt sich gut aus der Elektronenstruktur der Verbindung verstehen:



Die klassische Doppelbildungsform a steht mit den beiden mesomeren Grenzstrukturen b und c im Gleichgewicht. Wegen der positiven Partialladungen am Schwefel und des damit verbundenen Elektronen-Zuges zur Sulfurylgruppe hin, kommt der polaren Grenzstruktur b sicherlich das Hauptgewicht zu. Die Reaktionen des Wassers, der Alkohole und Amine lassen sich als Anlagerung der Ionen an die polare Grenzform b erklären.

Durch vollständige Hydrolyse des Sulfuryl-diisocyanats erhält man nach GERBER (44) Sulfamid und Kohlendioxid:



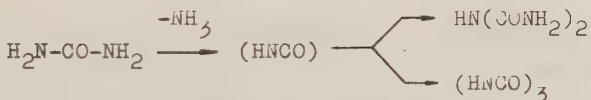
Die Alkoholyse des Sulfuryl-diisocyanats führt zu Sulfuryl-carbamidsäureestern. Mit Äthanol erhielten APPEL und GERBER (loc.cit.) Sulfourethan, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 169° , das bereits 1902 von EPHRAIM (45) aus Sulfurylchlorid und Natriumurethan gewonnen wurde.

Harnstoff-sulfonsäure-imid $\text{HN}(\text{SO}_2\text{-NH-CO-NH}_2)_2$

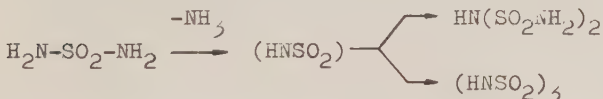
Harnstoff-monosulfonsäure-amid $\text{H}_2\text{N-CO-NH-SO}_2\text{-NH}_2$

Die Amide der Schwefelsäure und die der Kohlensäure sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend analog.

Erhitzt man Harnstoff einige Zeit auf 150° , so treten 2 Moleküle unter NH_3 -Abspaltung zum Biuret zusammen (46, 47); steigert man die Temperatur, so erhält man (48) Cyanursäure:



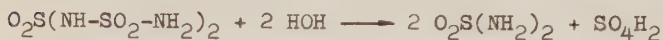
Das analoge Schema beim Sulfamid ist:



Erhitzt man Sulfamid trocken auf 200° (49), so erhält man in guter Ausbeute (20) NH_4 -Trisulfimid. Bei der Umsetzung von Sulfamid mit heißer, wässriger Lauge gewinnt man nach KIRSSANOW (7), $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$.

Auch die nächst höheren Glieder in der Reihe der Amide der Schwefelsäure und den entsprechenden Verbindungen der Kohlensäure zeigen ähnliche Eigenschaften und analoge Reaktionen. Derivate vom Sulfuryl-disulfamid $\text{O}_2\text{S}(\text{NHSO}_2\text{NH}_2)_2$, wurden 1962 von MEUWSEN und PAPENFUHS (49) erstmals dargestellt und untersucht. SCHMIDT (50) und SCHIFF (51) beschrieben und untersuchten Carbonyl-diharnstoff, $\text{OC}(\text{NHCONH}_2)_2$, auch Triuret genannt.

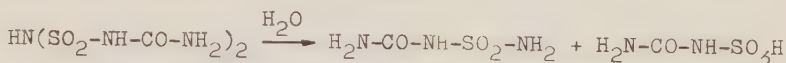
Bei der sauren Hydrolyse dieser Verbindungen entstehen beidemale das Diamid und die zugehörige Säure:



Mit starken Laugen oder beim Erhitzen tritt beidemale unter NH_3 -Abspaltung Ringschluß ein. Aus dem Sulfuryl-disulfamid entsteht Trisulfimid, aus dem Carbonyldiharnstoff Cyanursäure:



1958 wurde von APPEL und SENKPIEL (52) das erste gemischte Amid der Kohlen- und Schwefelsäure dargestellt. Sie setzten Chlor-sulfonylisocyanat (40) mit trockenem NH_3 zum $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)_2$ um. Durch saure Hydrolyse spalteten sie das Molekül an der mittelständigen, stark polaren Imidgruppe und erhielten das gewünschte Harnstoff-monosulfonsäureamid:

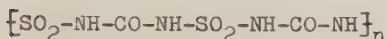


Sekundäre Amine ergeben mit $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NCO}$ sofort Derivate vom Harnstoff-monosulfonsäureamid, $\text{R}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, da hier eine Weiterverknüpfung zur Imido-Verbindung nicht möglich ist.

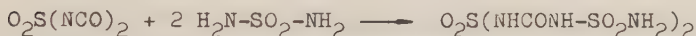
Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$

MEUWSEN und PAPENFUHS (loc.cit.) erhielten durch Umsetzung von Sulfamid-Na mit Sulfurylchlorid rohes Sulfuryl-disulfamid, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$. DANNER (loc.cit.) gewann aus Sulfurylchlorid und Harnstoff Sulfuryl-diharnstoff $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)_2$. REUSCHEL (53) erhielt aus Harnstoff und

Sulfuryl-diisocyanat, das Sulfuryl-dibiuret $O_2S(NH-CO-NH-CO-NH_2)_2$. Sulfurylderivate mit nicht definierter Kettenlänge erzeugte GERBER (44) als hochpolymere Stoffe mit dem Bauprinzip



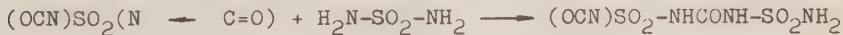
Durch Umsetzung von Sulfamid mit Sulfuryl-diisocyanat im Molverhältnis 2 : 1 in kaltem Acetonitril gelang nun die Substitution der beiden Chloratome im Sulfurylchlorid durch den Harnstoffmonosulfonsäureamid-Rest:



VIII

Analog dem Sulfuryl-disulfamid sei für die neue Verbindung der Name Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid, $O_2S(NHCONH-SO_2-NH_2)_2$, vorgeschlagen. Es sind feine, farblose Plättchen, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser sind sie schwer löslich; in der Hitze tritt Lösung unter Zersetzung ein. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Von den üblichen organischen Solventien wird die Verbindung nicht aufgenommen. Man kann sie aus 50° heißem Wasser ohne große Verluste umkristallisieren. Zur Reinigung löst man besser in NH_3/H_2O und fällt mit verd. HCl wieder aus.

Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid entsteht durch Addition einer NH_2 -Gruppe des Sulfamids an die mesomere Grenzform b des Sulfuryl-diisocyanats:



IX

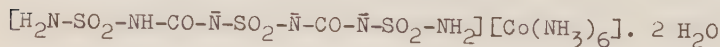
Dieses Sulfuryl-harnstoffmonosulfonsäureamid-isocyanat gelang nicht zu isolieren. Es bildet sich noch bei -30° mit brauchbarer Reaktionsgeschwindigkeit. In wenig

Acetonitril fällt es bei -35° in feinen Kristallfähnchen an. Bei tiefen Temperaturen reagiert IX selbst nach mehreren Stunden nicht merklich mit weiterem Sulfamid zu VIII. Erst etwas unterhalb Raumtemperatur wird ein zweites Mol Sulfamid an IX addiert und es entsteht VIII. Die beiden Isocyanatgruppen im Sulfuryl-diisocyanat sind also verschieden reaktiv.

Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-Salze

Die 4 H-Atome der Imidogruppen im $O_2S(NH-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$ sind verschieden stark sauer. Wie die Titration mit 0,1 n Lauge und Phenolphthalein als Indikator zeigt, dissoziieren in erster Stufe nur etwas mehr als 2 H-Atome ab. Setzt man die Verbindung mit Kaliumacetat um, so gewinnt man das Di-K-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-dihydrat, $O_2S(NK-CO-NH-SO_2-NH_2)_2 \cdot 2 H_2O$, das sich in Wasser mit neutraler Reaktion sehr gut löst. Erhitzen (110° , 0,1 Torr, P_4O_{10} , 24 h) führt zum sulfatfreien $O_2S(NK-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$. Ebenso kommt man zum Di- NH_4 -salz $O_2S(NNH_4-CO-NH-SO_2-NH_2)_2 \cdot H_2O$, das auch von Wasser sehr gut mit fast neutraler Reaktion aufgenommen wird.

Gegen starke Laugen sind auch die beiden anderen Imidwasserstoff-Atome sauer. So erhält man mit KOH $O_2S(NK-CO-NK-SO_2-NH_2)_2 \cdot 2 H_2O$, das von Wasser sehr leicht mit stark alkalischer Reaktion gelöst wird. Mit $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ fällt orangefarbenes, in heißem Wasser unlösliches



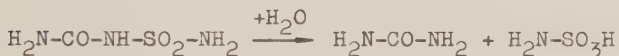
Löst man VIII in KOH und versetzt mit $AgNO_3$, so entsteht fast quantitativ $O_2S(N-CO-N-SO_2-NH_2)_2 Ag_4 \cdot 2 H_2O$ als in Wasser unlösliche und sehr lichtempfindliche Verbindung.

Die Umsetzung im neutralen Medium mit BaCl_2 führt zum $\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Ba}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Seine Entwässerung (120° , 0,2 Torr, P_4O_{10} , 48 h) lieferte $\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Ba}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sulfatfrei anfiel.

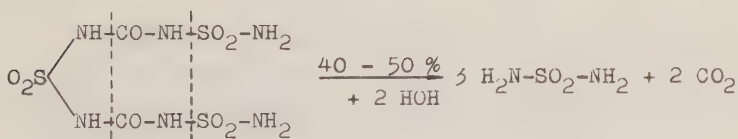
Hydrolysen des Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamids

Es ist in kalter wässriger Lösung und gegen kalte 2 n ClH beständig.

Harnstoffmonosulfonsäure-amid wird nach APPEL und SENKPIEL (52) in kalter SO_4H_2 in Harnstoff und Sulfamid-säure gespalten:

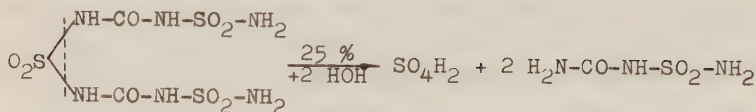


Wegen der verschiedenen polaren Zentren im Molekül muß beim Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäureamid mit einem verwickelten Hydrolysenverlauf gerechnet werden. Bei der heißen wässrigen Hydrolyse fanden wir nach 4 h ~22 % vom Gesamt-S als Sulfat. Das Papierchromatogramm ließ eine Abnahme von Sulfamid und Amidosulfat und eine deutliche Zunahme an Sulfat erkennen. Eine annäherndquantitative Analyse des Hydrolysats ergab, daß etwa 75 % des Gesamt-S als Sulfamid, 15 % als Sulfat und 8 % als Amidosulfat vorliegen. Man kann annehmen, daß in heißer wässriger Lösung der Spaltung

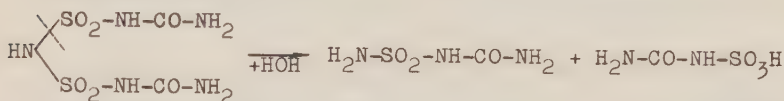


vom Kettenende her das Hauptgewicht zukommt.

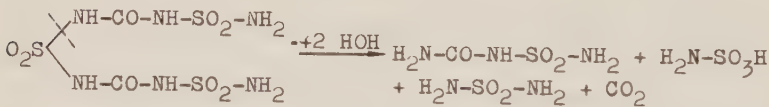
Die symmetrische Spaltung



dürfte mit etwa 25 % beteiligt sein. Harnstoffmonosulfonsäureamid wird zu Harnstoff und Amidosulfonsäure abgebaut. Die dritte Spaltungsmöglichkeit ähnlich dem Harnstoff-sulfonsäure-imid (52)



ist für VIII von untergeordneter Bedeutung.

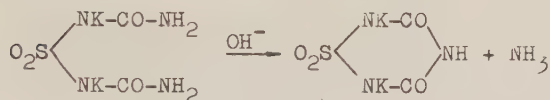


Danach war zu erwarten, daß die saure Hydrolyse noch verwickelter abläuft, da die erst anfallenden Zwischenprodukte weiter hydrolysiert werden. Nach 4 h wurden ~56 % vom Gesamt-S als Sulfat gefunden. Papierchromatographisch ließ sich Sulfat, Sulfamid und Imidosulfamid erkennen. Die beiden letzten nehmen mit längerer Hydrolysendauer stark ab, während die Sulfatmenge rasch ansteigt. Annähernd entstehen nach 2 h etwa 60 % Sulfamid, ferner 15 % Sulfat, sowie 5 % Imido-disulfamid und 15 % Amidosulfat.

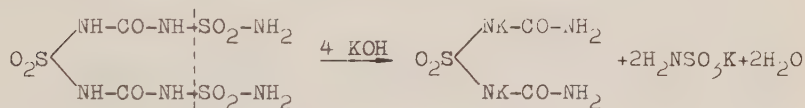
Die Hydrolyse mit siedender 2 n ClH dürfte grundsätzlich wie in siedender wässriger Lösung verlaufen. Die etwas andere prozentuale Verteilung der N-S-haltigen Endstoffe ist auf die sekundäre Hydrolyse der primären Spaltprodukte zurückzuführen.

Alkalische Hydrolyse von Sulfuryl-diharnstoffmonosulfon-
säureamid

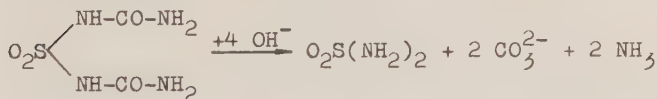
Beim Erhitzen von Sulfuryl-diharnstoff mit überschüssiger 50 proz. KOH erhielt DANNER (36) Mono-K-Sulfurylbiuret mit 65 % Ausbeute.



Dieselbe ringförmige Verbindung entsteht, allerdings mit nur 25 % Ausbeute, wenn Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid mit 50 proz. KOH erhitzt wird. Auch bei der alkalischen Hydrolyse tritt Abbau vom Kettenende her ein, wobei Sulfuryl-diharnstoff und Amidosulfat entsteht.



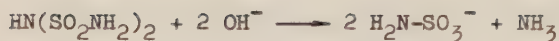
Chromatographisch ließ sich außer $\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{K}$ auch etwas Sulfamid und Imido-disulfamid erkennen. In geringem Umfang wird restlicher, nicht in Cyclo-sulfurylbiuret umgewandelter Sulfuryl-diharnstoff vom Kettenende her bis zum Sulfamid abgebaut.



Sulfamid bildet in starken Laugen nach der KIRSSANOW-Reaktion Imido-disulfamid.



Dieses wiederum kann sich mit überschüssiger Lauge zum Amidosulfat umsetzen.



Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat mit substituierten

Sulfamiden

Sym. sowie unsym. N,N-Dibutylsulfamid, auch Benzoylsulfamid reagieren nicht mit $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$. Dagegen liefert unsym. N,N-Dimethylsulfamid in 56 % Ausbeute Sulfuryl-NN'-dimethylmonosulfonsäureamid $\text{O}_2\text{S}[(\text{NH-CO-NH-SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]$. Es sind farblose, glänzende Kristallschuppen, die bei $130 - 134^\circ$ (Zers.) schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser und den üblichen organ. Solventien fast unlöslich.

Die Verbindung ist gegen Hydrolyse sehr beständig. Läßt man die wässrige Lösung 6 h kochen, so tritt mit Ba^{2+} kaum Ausfällung ein. Hydrolysiert man 4 h mit siedender 2 n ClH , so wird nur 20 % vom Gesamt-S in Sulfat überführt. Mit unsubstituiertem Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid entsteht etwa die dreifache Menge vom Gesamt-S als Sulfat.

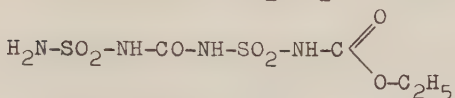
Verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Isocyanatgruppen

im Sulfuryl-diisocyanat

Wie wir bereits weiter oben schon anführten, erfolgt die Addition an den Isocyanatgruppen stufenweise mit verschiedener Reaktivität. Deshalb gelang es uns bei 40 % Sulfamid in Acetonitril-Lösung an eine Isocyanatgruppe des Sulfuryl-diisocyanats zum $\text{OCN-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH}_2$ (IX) anzulagern, das wir in Substanz nicht fassen konnten. Bei Raumtemperatur und darüber wird die Reaktivität der ver-

bliebenen Isocyanatgruppe so groß, daß die Addition der verschiedenen funktionellen Gruppen gelang.

Durch Reaktion des in Lösung befindlichen $\text{OCN-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH}_2$ mit Äthanol entstand das Urethan



mit 95 % Ausbeute, das sich in Wasser, Alkohol, Aceton, Dioxan gut löst, aber nicht in Benzol.

Läßt man auf das gelöste Sulfuryl-harnstoffmonosulfonsäureamid-isocyanat bei -30° N,N-Dimethylsulfamid einwirken, so erhält man mit 90 % Ausbeute $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-N(CH}_3)_2$, vom Schmp. 135° (Zers.). Es ist in H_2O wenig, doch mit stark saurer Reaktion löslich.

Beim Eintropfen der berechneten Menge Wasser in eine Lösung von IX erhielten wir mit ~90 % Ausbeute Carbonyl-disulfamid, $\text{OC(NH-SO}_2\text{-NH}_2)_2$, das DANNER aus OCCl_2 und $\text{O}_2\text{S(NH}_2)_2$ in CH_3CN mit 60 % Ausbeute erhalten hat (36). Davon stellten wir folgende Salze dar:

$\text{OC(N-SO}_2\text{-NH}_2)_2 \cdot \text{Ba.H}_2\text{O}$, löslich in heißem H_2O und kalter 2 n ClH

$\text{OC(NK-SO}_2\text{-NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in H_2O löslich mit stark alkalischer Reaktion

$\text{OC(NAg-SO}_2\text{-NH}_2)_2$, lichtempfindlich; unlöslich in H_2O ; löslich in 2 n NH_3 und 2 n NO_3H

$[\text{Co(NH}_3)_6]_2[\text{OC(N-SO}_2\text{-NH}_2)_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, unlöslich in H_2O ; löslich in 2 n ClH

$[\text{OC(N-SO}_2\text{-NH}_2)_2]\text{Cu(NH}_3)_2$, erstmalig gewonnen; unlöslich in kaltem H_2O ; löslich in 2 n NO_3H

Durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 75° hofften wir, im $\text{OCN-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH}_2$ die endständige NH_2 -Gruppe mit der NCO -Gruppe zur Reaktion zu bringen. Jedoch isolierten wir nur mit etwas über 20 % Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid.

Setzt man Sulfuryl-diisocyanat mit Imido-disulfamid im Molverhältnis 1 : 2 um, so erhält man mit 52 % Ausbeute Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid. Es ist dies so zu erklären, daß Imido-disulfamid in Acetonitril gelöst, reagiert, als ob 1 Mol Sulfamid und 1 Mol Sulfimid, O_2SNH , vorliegen würde.

V e r s u c h s t e i l

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Acetonitril wird 3 h über P_4O_{10} am Rückfluß zum Sieden erhitzt und 2 - 3 mal über P_4O_{10} destilliert. Anschließend wird zur Entfernung von Phosphorpentoxid-Spuren über K_2CO_3 destilliert, das bei 200° getrocknet war. Ausbeute 70 %. Sdp. 82° .

Äthanol: Mit 1 % Phenol vergällter 96 proz. C_2H_5OH wird 6 h über CaO am Rückfluß gekocht und dann über eine Kolonne abdestilliert. Vor- und Nachlauf werden verworfen. Das so vorgereinigte Äthanol wird dann mit 5 g Na/l versetzt und vom gebildeten $NaOC_2H_5$ abdestilliert. Ausbeute: 75 - 80 %. Sdp. $78,5^\circ$.

Ather und Benzol werden über Na-Draht getrocknet, dann destilliert.

Sulfurylchlorid, das vor allem mit SO_2 und Cl_2 , ferner ClH verunreinigt ist, wird über eine VIGREUX- Kolonne langsam destilliert. Ein ziemlich grober Vorlauf wird verworfen. Durch das fast farblose Destillat wird trockener N_2 geleitet, wobei die gasförmigen Fremdstoffe entfernt werden; anschließend wird nochmals rektifiziert. Man erhält so völlig farbloses O_2SCl_2 , das bald wieder gelb wird. Es wurde daher vor jedem Ansatz erneut destilliert. Ausbeute: 50 - 60 %.

Wasserfreies Aceton: Man bringt etwa 750 ml käufliches, zunächst über MnO_4K destilliertes Aceton und 30 - 35 g B_2O_3 , das durch Erhitzen von Borsäure über P_4O_{10} im Vakuum (29) frisch bereitet wurde, in einen 1 l Rundkolben. Es trägt einen Schlifführer sowie einen mit P_4O_{10} -Rohr

verschlossenen Rückflußkühler. Nun erhitzt man das Ganze 4 h unter Rückfluß zum Sieden, wobei wegen sonst unvermeidlich auftretenden Siedeverzuges kräftig gerührt wird. Danach destilliert man das wasserfreie Aceton ab; wenn etwa 650 ml übergegangen sind, wird die Destillation abgebrochen. Sdp. $56,5^{\circ}$.

Methylenchlorid wird 1 - 2 Tage über P_4O_{10} aufbewahrt, dann abdestilliert. Sdp. $41,6^{\circ}$.

Dioxan wird 2-mal über Ätznatron, anschließend über Na unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann destilliert. Sdp. 105° , Ausbeute: 85 %.

Isopropanol wird über CaO unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann über eine Kolonne rektifiziert. Sdp. 82° , Ausbeute: 96 %.

Sulfamid: $O_2S(NH_2)_2$ wurde nach MEUSEN und OERTEL (4) durch Umsetzung von O_2SCL_2 mit flüssigem NH_3 in CH_2Cl_2 als Solvens gewonnen. Das aus Methylacetat umkristallisierte Präparat schmolz bei $91,5^{\circ}$, Ausbeute: 60 - 68 % (5 Ansätze).

Ammonium-Trisulfimid, $(NH_3.HNSO_2)_3$: Nach JOSEPH (5) füllt man je 2,0 g (20,8 mmol) reines Sulfamid in 6 starkwandige Reagenzgläser, die mit durchbohrten Stopfen verschlossen sind. Durch sie führt ein gebogenes Glasrohr als Druckausgleich und Schutz gegen eindringende Dämpfe. Man erhitzt im Ölbad im Laufe einer Stunde bis 95° , wobei völlige Schmelze eintritt. Dann steigert man während der nächsten 2 Stunden die Temperatur auf 180° , dann auf 200° , die 4 h gehalten wird. Nach dem Erkalten wird jede Schmelze mit 5 ml Wasser aufgenommen und filtriert. Die vereinigten Filtrate werden mit dem 5-fachen Volumen Methanol versetzt, wobei sich sofort farblose $(NH_3.HNSO_2)_3$ -

Kristalle abscheiden, die abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet werden. Ausbeute: 11,0 g (92 %).

148,3; 112,2 mg Sbst.: 354,1 ; 267,2 mg $BaSO_4$
 185,1; 196,7 " " : 18,80; 20,20 ml 0,1 n SO_4H_2
 $(NH_4NSO_2)_3$ Ber. S 33,4 NH_4 18,8
 (288) Gef. 32,8; 32,7 18,3; 18,5

K-Imidodisulfamid, $KN(SO_2NH_2)_2$ erhält man nach JOSEPH (5), indem man in eine Lösung von 48,0 g (0,5 Mol) Sulfamid in 500 ml 0,5 n KOH solange einen kräftigen Wasserdampfstrom einleitet, bis kein NH_3 mehr entweicht:

Die wässrige Lösung wird bei 25 - 30° und 12 Torr bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und mit dem 5 - 6-fachen Volumen CH_3OH versetzt. Das Ganze wird kurz zum Sieden erhitzt, die farblosen Kristalle abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 50 g (93 %).

84,4 mg Sbst.: 185,3 mg $BaSO_4$
 110,3 " " : 15,70 ml 0,1 n H_2SO_4
 $KN(SO_2NH_2)_2$ Ber. S 30,1 N 19,7
 (213) Gef. 30,2 19,9

Imidodisulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$ wurde nach LEIDERER (6) durch Umsetzung von 21,3 g (0,1 Mol) $KN(SO_2NH_2)_2$ mit 36,4 g trockenem (1,0 Mol) ClH , gelöst in 200 ml absol. CH_3OH dargestellt. Man schüttelt das Gemisch 4 h auf der Maschine und trennt dann vom entstandenen KCl (7,5 g) ab. Methanol und überschüssiger ClH werden im Wasserstrahl-Vakuum bei 20° abdestilliert. Das zurückbleibende rohe Imidodisulfamid wird aus einem Gemisch von 200 ml Acetonitril und 150 ml Benzol umkristallisiert. Es fällt in sehr schönen, farblosen Nadeln an. Schmp. 158 - 160°, Ausbeute: 9,0 - 11,0 g (52 - 63 %).

102,5; 93,7 mg Sbst.: 17,55; 16,00 ml 0,1 n SO_4H_2
 173,2; 94,3 " " : 460,5; 250,4 mg BaSO_4

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ Ber. N 24,0 S 36,6
 (175) Gef. 24,0; 23,9 36,5; 36,5

Ammonium-Imidodisulfamid, $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

8,8 g (0,05 Mol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden in 100 ml absol. Äthanol gelöst, filtriert und dann unter Rühren in eine Lösung von 4 g NH_3 in 100 ml Äthanol getropft. Das ausfallende $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wird abfiltriert und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 8,5 - 9,0 g (90 - 95 %).

102,7; 97,6 mg Sbst.: 248,6 ; 235,9 mg BaSO_4
 73,2; 93,2 " " : 15,15; 19,50 ml 0,1 n H_2SO_4

$\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ Ber. S 33,4 N 29,2
 (192) Gef. 33,3; 33,2 29,0; 29,3

Rohes Sulfuryl-disulfamid, $\text{O}_2\text{S}(\text{HN}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$ erhält man nach PAFENFUHS (16) durch Umsetzung von O_2SCl_2 mit $\text{Na}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ in Acetonitril:

11,8 g (0,1 Mol) $\text{Na}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ werden mit einer Lösung von 6,75 g (0,05 Mol) O_2SCl_2 in 150 ml absol. $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ unter Kühlung übergossen und die entstandene Suspension über Nacht geschüttelt. Das Solvens wird dann im Vakuum bei 20° abdestilliert und der verbliebene Rückstand 3 mal mit je 200 ml trockenem Äther jeweils 2 h geschüttelt, dann filtriert. Die vereinigten ätherischen Filtrate liefern beim Abdunsten im Vakuum farbloses ~90 proz. Sulfuryl-disulfamid. Ausbeute: 9,5 g (68 %).

Ammonium-Sulfuryl-disulfamid, Monohydrat,

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_3 \cdot \text{HN}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5,1 g (20 mmol) rohes $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$ werden in überschüssigem konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst, filtriert und mit dem 8 - 10-fachen Volumen Aceton mehrere Tage überschichtet.

Man erhält dabei das Monohydrat. Ausbeute: 4,4 g (72 %).

Da es nur zu chromatographischen Zwecken verwendet wurde, verzichteten wir auf eine Analyse. Doch wurde das Chromatogramm unseres reinen Präparates mit dem von STÜBINGER (26) verglichen.

Ammonium-Amidosulfat, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$

9,7 g (0,1 Mol) $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ werden mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ neutralisiert und zur filtrierten Lösung unter Rühren das 5-fache Volumen Methanol getropft. Das Ammoniumsalz fällt in schönen, farblosen Blättchen an. Ausbeute: 8,0 g (70 %).

223,7; 185,6 mg Sbst.: 19,60; 16,20 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$	Ber. NH_4^+	15,8
(114)	Gef.	15,8; 15,7

Chlorsulfonylisocyanat, $\text{Cl-SO}_2\text{-NCO}$, wurde freundlicherweise von den Farbwerken HOECHST AG zur Verfügung gestellt. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Sulfaminsäurechlorid, $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-Cl}$, wurde nach APPEL und BERGER (23) und einer von STÜBINGER (26) etwas modifizierten Vorschrift dargestellt:

Unter gutem Rühren werden im 500 ml-Dreihalskolben zu 141,2 g (1 Mol) $\text{OCN-SO}_2\text{Cl}$ langsam 46,0 g (1 Mol) HCOOH getropft. Die heftige Reaktion wird durch Eis-Wasserkühlung bei $5 - 5^\circ$ gehalten. Durch das CaCl_2 -Rohr entweichen CO , ferner CO_2 und wenig HCl . Im Kolben bleibt ein halbfestes Gemisch von $\text{HOOC-NH-SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{Cl}$ und wenig $\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$, das solange bei Raumtemperatur verwahrt wird, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist.

$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{Cl}$ wird mit 100 ml H_2CCl_2 gelöst. Unter Feuchtheitsausschluß frittet man wenig nebenher entstandene Amido-Schwefelsäure ab. Beim Abkühlen der H_2CCl_2 -Lösung kristallisiert $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-Cl}$ bei -70° in farblosen derben

Nadeln.

Zur Reinigung löst man 50 g $\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{Cl}$ in 100 ml H_2CCl_2 bei Siedehitze, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, kühlt die Lösung auf -70° , nutsch mit G3-Fritte ab und entfernt die letzten Reste H_2CCl_2 im Vakuum über Paraffinschnitzel und P_4O_{10} . Ausbeute: 40 - 46 g (80 - 92 %).

$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{Cl}$, farblose, H_2O -empfindliche Kristalle vom Schmp. 41° .

1536,7 mg Sbst. werden auf 200 ml aufgefüllt und jeweils 20 ml zur Analyse entnommen.

153,6; 153,6 mg Sbst.: 13,30; 13,25 ml 0,1 n SO_4H_2

153,6; 153,6 " " : 308,4 ; 308,9 mg BaSO_4

153,6; 153,6 " " : 13,20; 13,15 ml 0,1 n AgNO_3

$\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ Ber. N 12,1 S 27,8 Cl 30,1

(115) Gef. 12,1; 12,1 27,6; 27,6 30,5; 30,4

Silbercyanat, AgOCN

In eine Lösung von 240 g (1,4 Mol) AgNO_3 in 500 ml H_2O wird eine Lösung von 120 g (1,5 Mol) KOCN in 300 ml Wasser unter Rühren eingetropft. Das farblose, schwerlösliche AgOCN wird abgesaugt, mit Wasser und dann absol. CH_3OH gewaschen. Durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} , bei 0,1 Torr, wird anhaftendes Wasser entfernt. Ausbeute: 203 g (97 %).

Sulfuryldiisocyanat, $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ wurde nach APPEL und GERBER (41) dargestellt:

70 g Chlorsulfonylisocyanat werden mit 80 g gut getrocknetem Silbercyanat unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß im Ölbad auf $150 - 160^\circ$ erhitzt. Nach 45 h wird unterbrochen und das Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum in zwei mit Methanol/ CO_2 gekühlte Fallen einsublimiert. Die Operation erfordert bei 2 - 5 Torr und einer Badtemperatur zwischen 150 und 160° etwa 2 1/2 Stunden. Das

hauptsächlich in der ersten Kühlfalle in kleinen Nadeln auskristallisierte Produkt enthält noch etwa 7 % Chlor.

Ausbeute: 62 g

Diese 62 g werden erneut mit 15 g Silbercyanat weitere 40 h unter Rückfluß gekocht und in der angegebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute: 60,5 g einer Substanz, die noch einen Chlorgehalt von etwa 0,5 % aufweist. Die nochmalige Umsetzung mit 15 g Silbercyanat führt zu 58,3 g (80 %) Sulfuryldiisocyanat, das nun chlorfrei ist. Sdp. 760° 139° .

1986,7 mg Sbst. werden in 60 ml CH_3OH von -40° eingetropft und dann mit H_2O auf 200 ml aufgefüllt. Zur Analyse werden jeweils 20 ml entnommen.

198,7; 198,7 mg Sbst.: 26,80; 26,70 ml 0,1 n SO_4H_2

198,7; 198,7 " " : 307,8 ; 308,1 mg BaSO_4

$\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$	Ber. N 18,9	S 21,6
(148)	Gef. 18,9; 18,8	21,3; 21,3

Analytische Verfahren

Sämtliche C-H-, sowie N-Bestimmungen nach DUMAS wurden sowohl im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn ZANKL, als auch im Institut für Anorganische Chemie von Fräulein KLEEGER ausgeführt.

N_2 wurde auch durch Erhitzen der Substanz mit konz. SO_4H_2 und Selen-Reaktionsgemisch (21) als NH_3 alkalimetrisch bestimmt.

Zur Ermittlung des S-Gehaltes wurde mit NO_2Na versetzt, salzsauer gemacht und zur Entfernung von NO_3^- mehrmals mit konz. Salzsäure abgeraucht. Dann wurde in der Hitze mit 0,5 m BaCl_2 gefällt, BaSO_4 im A 1-Filtertiegel gesammelt, gewaschen, bei 110° getrocknet und 10 min bei 800° geglüht.

Kalium wurde mit Kalignost als $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ nach RAFF und BROTZ (28) bestimmt.

Kobalt wurde als Anthranilat (24) ausgewogen. Die Einwaage wird in 15 ml heißer 2 n ClH gelöst, mit Soda neutralisiert und mit einigen Tropfen 2 - 3 proz. Essigsäure wieder angesäuert. Man verdünnt mit Wasser auf 200 - 250 ml und fällt in der Siedehitze mit 35 ml einer Reagenzlösung, die 3 g Anthranilsäure und 22 ml 1 n NaOH in 100 ml enthält. Dann läßt man noch 5 min sieden und saugt nach weiteren 10 min heiß durch einen A 2-Tiegel ab. Den Niederschlag wäscht man dreimal mit je 5 - 10 ml Waschflüssigkeit (5 ml Reagenzlösung in 100 ml H_2O), dann zweimal mit kaltem Wasser, schließlich mit Alkohol und trocknet 1/2 Stunde bei 110° .

Chrom wurde nach FEIGL (31) durch Oxydation mit H_2O_2 als Chromat bestimmt.

Hydroxylamin wurde nach einer abgeänderten Vorschrift von RASCHIG (32) als Fe(II) -Salz permanganometrisch gemessen.

1 ml 0,1 N $\text{MnO}_4\text{K} \hat{=} 1,652 \text{ mg } \text{NH}_2\text{OH}$.

Hydrazin wurde nach PENEWANN (27) durch Titration mit $\frac{\text{m}}{40}$ Jodatlösung bestimmt.

1 ml $\frac{\text{m}}{40} \text{JO}_3\text{K} \hat{=} 0,801 \text{ mg } \text{N}_2\text{H}_4$

Der Schmelzpunkt (unkorr.) wurde mit dem BOCK-Monoskop IV festgestellt.

Papierchromatographie

Es wurde das von LEHMANN und KEMPE (30) entwickelte Verfahren verwandt, wobei nach der eindimensionalen auf-

steigenden Methode gearbeitet und nicht vorbehandeltes Papier Nr. 2043 a von SCHLEICHER & SCHÜLL benützt wurde.

Die Laufzeit der Chromatogramme (Ch) betrug bei 20° etwa 16 h. Zur Trennung und eindeutigen Identifizierung der entstandenen Verbindungen wurden meistens Parallelversuche in zwei verschiedenen zusammengesetzten Fließmitteln (Fl) durchgeführt.

Fl. I:

68,5 Teile Dioxan
31,4 Teile Wasser
0,1 Teil konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Fl. II:

40 Teile Äthanol
30 Teile Isopropanol
29 Teile Wasser
1 Teil konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Da die R_f -Werte nicht immer reproduzierbar sind, lief nebenher stets ein Testgemisch aus folgenden Verbindungen:

Sulfamid	$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$	(SA)
Imidodisulfamid	$\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	(ISA)
Sulfamidsäure	$\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$	(AS)
Sulfuryl-disulfamid	$\text{O}_2\text{S}(\text{HNSO}_2\text{NH}_2)_2$	(SDSA)
Schwefelsäure	SO_4H_2	(S)
Trisulfimid	$(\text{O}_2\text{SNH})_3$	(TIS)

Es wurden fast immer 0,1 m Lösungen der NH_4 -Salze (bezogen auf Schwefel) mit einer Blutmischpipette aufgetragen.

Für die Chromatographie der K-Salze wurde Fl. III verwendet.

Fl. III:

40 Raumteile Äthanol
30 Raumteile Isopropanol
30 Raumteile Wasser
1 g K-Acetat

Wegen der nicht einwandfreien Reproduzierbarkeit der R_f -Werte ließ man stets ein Testgemisch nebenher laufen. Es bestand aus 0,2 m Lösungen, bezogen auf Schwefel.

Sulfamid	$O_2S(NH_2)_2$	(SA)
K-Imido-disulfamid	$KN(SO_2NH_2)_2$	(ISA)
K-Amidosulfat	H_2N-SO_3K	(AS)
K-Sulfat	SO_4K_2	(S)

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie (Abteilung Prof. Dr. H. BEHRENS) aufgenommen.

Thermische Umlagerung von freiem Imidodisulfamid

1,75 g (10 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wurden im starkwandigen Reagenzglas 12 h bei 190° im Ölbad erhitzt. Die Temperaturkontrolle geschah mit Kontaktthermometer und Regelrelais.

Das schwach braune Reaktionsgut wurde unter Eiskühlung mit 10 ml 10 proz. kaltem $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Bei gelindem Erwärmen ging fast alles in Lösung. Durch Zugabe von Indikator wurde darauf geachtet, daß man niemals in saures Milieu gelangte. Das völlig farblose Filtrat wurde mit dem 5-fachen Volumen CH_3OH versetzt. Ein weißer flockiger Niederschlag entstand, der mit Äther/Äthanol-Gemisch 1 : 1 gewaschen wurde. Ausbeute: 2,1 g.

2,0 g davon wurden in 40 ml Wasser gelöst und tropfenweise kaltgesättigte BaCl_2 -Lösung zugefügt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Man ließ über Nacht stehen, wusch ihn mehrmals mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol, endlich Äther. Die Ba-Fällung wurde bei 20°, 15 Torr über P_4O_{10} 6 h getrocknet. Ausbeute: 2,0 g (64 %).

126,0; 163,2 mg Subst.: 184,2 ; 237,9 mg BaSO_4
 119,2; 163,2 " " .. 7,25 ; 10,15 ml 0,1 n SO_4H_2
 163,1; 195,5 " " .. 121,1 ; 145,0 mg BaSO_4

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber. S 20,5	N 9,0	Ba 44,1
(623)	Gef. 20,1; 20,0	8,5; 8,7	43,6; 43,5

Das Filtrat wurde mit 5 ml konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt und überschüssiges Ba^{2+} durch kalt-gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung beseitigt; dann wurde es etwa auf die Hälfte bei 35° im Wasserstrahlvakuum eingengt und unter kräftigem Rühren in 70 ml Methanol eingetroppt. Es entstanden feine farblose Kristalle, die mit Alkohol, dann Äther gewaschen

wurden.

120,5; 162,8 mg Sbst.: 12,55; 16,85 ml 0,1 n SO_4H_2
152,7; 122,3 " " ..: 367,9 ; 294,1 mg BaSO_4

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ Ber. NH_3 17,7 S 33,3
(288) Gef. 17,7; 17,6 33,1; 33,0

Wie das Chromatogramm des Ammonsalzes zeigt, ist eine schwache Streifenbildung zwischen TAS und TIS zu bemerken, die wahrscheinlich von der Bildung höherer Ket tenglieder herrührt.

Um noch reinere Präparate zu erhalten, wurden:

2,0 g (11,5 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, nur 8 h auf 190° im Ölbad erhitzt.

Das fast farblose Reaktionsgut wurde unter Eiskühlung mit 10 ml 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Es wird noch soviel Wasser zugegeben, bis sich in der Hitze alles eben löst. Dann fügt man zur alkalischen Lösung noch eine Spatelspitze Aktivkohle zu und filtriert siedend heiß. Beim Abkühlen scheidet sich reichlich NH_4 -Tetrasulfimid ab.

Man fügt soviel Wasser zu, bis alles wieder gelöst ist. Das Lösungsvolumen beträgt ~40 - 50 ml. Man erwärmt auf etwa 45° und gibt überschüssige, schwach HCl -saure BaCl_2 -Lösung, tropfenweise zu. Es fällt ein voluminöser gut filtrierbarer Niederschlag, der aus feinen verfilzten Nadeln besteht. Sie werden mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, gut abgepreßt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 2,3 g rohes Ba-Salz.

121,6; 159,1 mg Sbst.: 161,1 ; 212,0 mg BaSO_4 (für S)
175,1; 193,2 " " ..: 9,90; 10,60 ml 0,1 n SO_4H_2
253,7; 244,3 " " ..: 171,5 ; 165,0 mg BaSO_4 (für Ba)

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ber. S 18,5	N 8,1	Ba 39,5
(695)	Gef. 18,2; 18,3	7,9; 7,7	39,8; 39,7

Dieses Ba-Salz wurde durch Erhitzen mit der berechneten Menge $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ -Lösung in das entsprechende NH_4 -Salz umgewandelt und papierchromatographisch geprüft. Es zeigte sich, daß so gewonnenes Ba-Tetrasulfimid nur spurenweise verunreinigt ist, was sich durch Streifenbildung zwischen dem Tetra- und Tri-sulfimid bemerkbar macht.

Um völlig analysenreines Ba-Tetrasulfimid zu erhalten, wurde das rohe Ba-Salz (2,3 g) in 2 n ClH gelöst und 48 h bei etwa 20° sich selbst überlassen. Danach wurde vom entstandenen BaSO_4 abfiltriert und durch tropfenweise Zugabe von etwa 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ neutralisiert. Dabei scheidet sich Ba-Tetrasulfimid in feinen verfilzten Nadeln ab, das mit heißem Wasser gewaschen, gut abgepreßt und an der Luft getrocknet wurde. Ausbeute: 2,1 g (52 %).

153,2; 162,7 mg Sbst.: 206,8 ; 220,1 mg BaSO_4
 132,2; 156,2 " " ..: 7,55; 9,05 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ber. S 18,5	N 8,1
(695)	Gef. 18,6; 18,6	8,0; 8,1

Zur Bestimmung des bei der thermischen Umlagerung gebildeten Trisulfimids wurde das Filtrat der ersten Ba-Fällung mit einigen Tropfen 2 n Essigsäure eben lackmussauer gemacht. Der pH-Wert soll etwa 6,5 - 7 betragen. Dann wurde tropfenweise mit filtrierter, kalt gesättigter $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich orange gefärbt war. Der abgetrennte Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dann Alkohol, endlich Äther gewaschen und im Exsiccator über CaCl_2 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 0,4 g (14 - 16 %).

Abhängigkeit der Tri- und Tetrasulfimid-Ausbeute von der

Reaktionsdauer

8 starkwandige mit jeweils 2 g (11,4 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ beschickte Reagenzgläser, die mit einem P_4O_{10} -gefüllten Rohr verschlossen waren, wurden im Ölbad langsam auf 190° erhitzt. Danach wurde weiter erhitzt und einzelne Proben zu bestimmten Zeiten entnommen.

Die durchweg etwas braun gefärbte Probe wird unter Eiskühlung mit 10 ml 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt, dann werden nochmals 10 ml Wasser zugefügt und erhitzt. Dabei geht fast alles in Lösung; man gibt eine Spatelspitze Aktivkohle zu und filtriert heiß. Beim Abkühlen scheidet sich rohes $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ ab. Zum Filtrat fügt man das 5-fache Volumen CH_3OH , wäscht die Fällung mit Methanol, trocknet und wägt. In der Tabelle 1 ist diese Fällung als Ammonsalz-Gemisch (TIS + TAS) bezeichnet.

Es wurde in 50 ml H_2O gelöst, mit einigen Tropfen 2 n Essigsäure schwach angesäuert und tropfenweise kalt gesättigte BaCl_2 -Lösung zugegeben, bis nichts mehr ausfiel. Man läßt noch 1 h stehen, saugt dann ab, wäscht mehrmals mit heißem Wasser, schließlich mit Alkohol, dann Äther. In der Tabelle 1 ist diese Ausbeute als Ba-Rohsalz angegeben.

Man löst es in 20 ml kalter 2 n ClH und läßt bei Raumtemperatur 48 h stehen. Das entstandene und quantitativ erfaßte BaSO_4 gibt den Anteil der hydrolysierbaren Bestandteile an.

Das Filtrat wird mit NH_3 wieder neutralisiert, wobei nicht hydrolysiertes Ba-Salz wieder ausfällt. Man wäscht gut mit kaltem Wasser und trocknet einen Tag an

der Luft. In der Tabelle 1 wird diese Ausbeute als analysen-reines Ba-Tetrasulfimid bezeichnet.

Das Filtrat der Ba-Salzfällung wird mit einigen Tropfen 2 n Essigsäure gegen Lackmus angesäuert. Der pH-Wert soll etwa 6,5 - 7,0 betragen. Dann wird tropfenweise mit kalt gesättigter $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich orange gefärbt ist. Man läßt 4 h bei Raumtemperatur stehen, wäscht die Fällung mehrmals mit kaltem Wasser, dann Alkohol, Äther und trocknet im Exsiccator über CaCl_2 bis zur Gewichtskonstanz. Die Ausbeute an Luteo-Salz gibt die Menge des bei der Reaktion entstandenen Trisulfimids an.

Tabelle 1
Thermische Umlagerung von 2 g $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ bei 190°

Reaktionsdauer Stunden	2	4	6	8	10	12	22	25
g-Ausbeute NH_4 -Salzgemisch	1,6	1,7	1,7	1,8	1,8	1,7	1,8	1,7
Ausbeute g u. % Ba-Rohsalz	1,7 g 47,5 %	1,7 47,5	1,8 50	1,9 53	1,9 53	1,8 50	1,9 53	1,8 50
mg BaSO_4 bei der Hydrolyse mit 2 n ClH bei Raum- temperatur	—	479	496	563	561	547	543	588
Ausbeute analysen- reines Ba-Tetra- sulfimid g u. %	1,6 g 44,5 %	1,6 44,5	1,7 47,5	1,8 50	1,8 50	1,7 47,5	1,8 50	1,6 44,5
$(\text{O}_2\text{SNH})_3$ -Ausbeute als Luteosalz g u. %	0,4 g 13 %	0,4 13	0,5 16	0,5 16	0,5 16	0,5 16	0,6 19	0,6 19

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die maximale Ausbeute an Tetrasulfimid bereits nach 8 h erreicht. Bemerkenswert ist, daß das anfallende NH_4 -Tri- und Tetra-sulfimid-Gemisch fast über alle Reaktionszeiten konstant bleibt. Auch die Ausbeute an analysenreinem Ba-Tetrasulfimid ist nach 8 h gleich geblieben. Geändert hat sich mit steigender Reaktionszeit die Trisulfimid-Ausbeute und der Anteil der im Ba-Rohsalz enthaltenen mit kalter 2 n ClH hydrolysierbaren Bestandteile. Sie werden auf Grund der Chromatogramme als höhere HNSO_2 -Kettenglieder aufzufassen sein. Wie Tabelle 1 zeigt, nimmt mit steigender Reaktionsdauer die Trisulfimid-Ausbeute etwas ab, die der hydrolysierbaren (2 n ClH, 20° , 48 h) Bestandteile hingegen zu.

Tabelle 2

Thermische Umlagerung von 2 g $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ b. $180 - 210^\circ$ in 8h

g $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	2,0	2,0	1,75	2,0	2,0
Reaktions-temperatur	210°	200°	195°	190°	180°
Ba-Rohsalz in g u. %	0,4 g 20 %	1,4 53	1,6 51,5	1,9 53	2,25 63
mg BaSO_4 bei Hydrolyse mit 2 n ClH b. Raumtemperatur	—	832	496	563	350
Ausbeute an analysenreinem Ba-Tetrasulfimid in g u. %	0,4 g 20 %	1,1 31	1,5 48	1,8 50,5	2,15 60
Ausbeute an $(\text{O}_2\text{SNH})_2$ als Luteosalz g u. %	0,3 g 12 %	0,3 12	0,2 10	0,5 15	0,75 23

Tabelle 2 zeigt, daß die TAS-Ausbeute kaum von der Reaktionszeit abhängt. Die Ausbeute an Tetra- und Tri-Sulfimid nimmt mit fallender Temperatur zu, die Bildung höherer Ketten-

glieder wird zurück gedrängt. Unterhalb von 180° ist die Umsetzung unvollständig. Im Reaktionsgut ist nach Behandlung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ noch unverändertes Imido-disulfamid chromatographisch nachzuweisen.

Thermische Umlagerung von Ammonium-Imidodisulfamid

Etwa 2 g (10 mMol) $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden unter Temperatur-Kontrolle und Feuchtigkeits-Schutz im Ölbad erhitzt.

Im Laufe von 2 h wird auf 180° , während einer weiteren Stunde allmählich bis 200° gesteigert und dann 2 h auf 200° gehalten. Während einer weiteren Stunde wird die Temperatur noch auf 210° gesteigert. Man erhitzt also insgesamt 6 h und läßt dann das Reaktionsgut langsam erkalten.

Es wurde in 10 ml kaltem H_2O gelöst, mit einer Spatelspitze Aktiv-Kohle versetzt und heiß filtriert. Zum Filtrat wurden unter Rühren 80 ml Methanol getropft und 30 min stehen gelassen. Dann wird filtriert, mit Methanol, dann Äther gewaschen und getrocknet (18° , 20 Torr, 1 h über P_4O_{10}). Ausbeute: 1,1 g (57 %).

199,0; 210,2 mg Subst.: 20,50; 21,60 ml 0,1 n H_2SO_4
 125,1 " " : 301,8 mg BaSO_4

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ Ber. NH_3 17,7 S 33,3
 (288) Gef. 17,5; 17,5 33,1

Zur Sicherstellung des Befundes wurden 1,0 g (3,5 mMol) des NH_4^+ -Salzes in 20 ml H_2O gelöst und unter Rühren eine Lösung von 2,6 g (15 mMol) AgNO_3 in 35 ml Wasser langsam zugetropft. Dabei scheiden sich farblose Nadeln ab, die zur Analyse nochmals aus wenig heißem H_2O umkristallisiert werden. Nach Waschen mit kaltem Wasser, dann

Alkohol bzw. Äther, wurde bei 20°, 15 Torr, P_4O_{10} , 2 h getrocknet. Ausbeute: 1,8 g (93 %).

($AgNSO_2$)₃ 123,1 mg Subst.: 6,45 ml 0,1 n SCN^-
(558) 125,6 " " : 6,70 ml 0,1 n SO_4H_2

Ber. AG 58,0 N 7,5

Gef. 56,5 7,5

Thermisches Verhalten von Kalium-imidodisulfamid, $KN(SO_2NH_2)_2$

3,0 g (14,1 mmol) über P_4O_{10} getrocknetes $KN(SO_2NH_2)_2$ werden wie vorher insgesamt 6 h bei 180 - 210° trocken erhitzt.

Das erkaltete Reaktionsgut wird in 20 ml 0,1 proz. KOH enthaltendem heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von Aktiv-Kohle filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich lange weiße Nadeln ab. Sie werden abgetrennt, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 2,8 g (78 %).

101,0; 123,8 mg Subst.: 286,0 ; 354,0 mg $KB(C_6H_5)_4$
151,6; 131,7 " " : 6,15; 5,40 ml 0,1 n SO_4H_2
84,6; 113,2 " " : 156,1 ; 210,8 mg $BaSO_4$

$HN(SO_3K)_2$ Ber. K 30,9 N 5,5 S 25,3
(253) Gef. 30,9; 31,2 5,7; 5,7 25,4; 25,6

In kalter 2 n ClH gelöst und Ba^{2+} versetzt, beginnt schon nach 4 min die $BaSO_4$ -Abscheidung; in der Hitze erfolgt sie augenblicklich.

Salze vom tetrameren Sulfimid

Ammonium-tetrasulfimid, $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

nach LEIDERER und BENCKER (loc. cit.)

5,8 g (40 mmol) reines Sulfamid werden in 25 ml reinem Acetonitril gelöst und mit 5,4 g (40 mmol) frisch destilliertem O_2SCl_2 unter Rückfluß 18 h auf dem Wasserbad erhitzt. Das Solvens wird nach beendeter Reaktion bei 25 - 30° im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt. Das verbleibende Reaktionsgut wird mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt. Nun gibt man eine eiskalte Mischung aus 10 ml konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ und 20 ml H_2O zu. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird unter weiterem Zusatz von Wasser eben gelöst; man filtriert heiß und läßt langsam abkühlen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und über konz. SO_4H_2 im Vakuum-exsiccator getrocknet. Ausbeute: 1,8 - 1,9 g (24 - 25 % bezogen auf Sulfamid).

128,5 mg Sbst.: 312,2 mg BaSO_4

122,3 " " : 12,75 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N_{NH_4})

79,0 " " : 16,40 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$	Ber. S 33,4	N_{NH_4} 14,6	N 29,2
(384)	Gef. 33,4	14,6	29,1

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer und in organ. Solventien unlöslich.

Barium-Tetrasulfimid, $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

6 g (15,6 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ werden in etwa 250 ml Wasser von 20° gelöst. Dazu gibt man tropfenweise und unter Rühren überschüssige, kalt gesättigte BaCl_2 -Lösung zu, die mit wenigen Tropfen 2 n ClH angesäuert ist. Es fällt ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der unter dem Mikroskop

betrachtet, aus feinen verfilzten Nadeln besteht. Das Salz wird mit heißem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 10,3 g (95 %).

164,3 mg Sbst.: 220,1 mg BaSO_4 (für S)
 163,2 " " .: 9,35 ml 0,1 n SO_4H_2
 251,1 " " .: 169,2 mg BaSO_4 (für Ba)

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ber. S 18,5	N 8,1	Ba 39,5
(695)	Gef. 18,4	8,0	39,6

In der Trockenpistole werden innerhalb 6 h bei 56° und 12 Torr 4 Mol Kristallwasser abgegeben:

983,2; 756,5 mg Sbst.: 104,0; 78,1 mg Gewichtsverlust

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[56^\circ, 12 \text{ Torr, } \text{P}_4\text{O}_{10}, 6 \text{ h}]{}$ $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Gewichtsverlust als H_2O -Abgabe: Ber. 10,4
 Gef. 10,6; 10,3

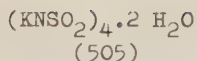
128,3 mg Sbst.: 187,8 mg BaSO_4
 186,3 " " .: 11,85 ml 0,1 n SO_4H_2
 $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Ber. S 20,5 N 9,0
 (623) Gef. 20,1 8,9

Die Verbindung ist sulfat-frei.

Kalium-Tetrasulfimid $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

5,47 g (7,9 mmol) $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 2,74 g (15,75 mmol) K_2SO_4 in 70 ml H_2O suspendiert und unter kräftigem Rühren 3 h auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird heiß filtriert und die Lösung zur Kristallisation sich überlassen. Ausbeute: 3,2 g (80 %).

63,2; 75,3 mg Sbst.: 179,9 ; 213,8 mg $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
 175,7; 123,8 " " .: 13,95; 9,80 ml 0,1 n SO_4H_2
 126,1; 127,3 " " .: 232,2 ; 234,3 mg BaSO_4
 736,2; 927,5 " " .: 50,8 ; 64,0 mg Gewichtsverlust



Ber. K	31,0	N	11,1	S	25,4	H ₂ O	7,1
Gef.	31,0; 30,9	11,1; 11,1	25,3; 25,3	6,9; 6,9			

(KNSO₂)₄ · 2 H₂O kristallisiert aus Wasser in grossen, durchsichtigen Kristallen. Wie (NH₄NSO₂)₄ läßt es sich aus heißem Wasser umkristallisieren. Das wasserfreie Salz erhält man durch 1-stündiges Erhitzen des Di-hydrats auf 110° bei 0,1 Torr über P₄O₁₀. Das vom Kristallwasser befreite Salz ist sulfatfrei.

82,3 mg Sbst.:	252,2	mg	KB(C ₆ H ₅) ₄
118,1 " "	9,95	ml	0,1 n SO ₄ H ₂
123,5 " "	244,1	mg	BaSO ₄

(KNSO ₂) ₄	Ber. K	33,4	N	12,0	S	27,4
(463)	Gef.	33,4	11,8	27,2		

Kupfer (II)-Tetrasulfimid, Cu₂(NSO₂)₄ · Hydrate

a) 5,47 g (7,9 mmol) Ba₂(NSO₂)₄ · 6 H₂O und 3,91 g (15,7 mmol) CuSO₄ · 5 H₂O wurden mit 120 ml Wasser 3 h auf der Heizplatte durchgerührt und noch heiß vom BaSO₄ abfiltriert. Das tiefblaue Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum auf etwa 20 ml eingeeengt, mit etwa dem 8-fachen Volumen Aceton überschichtet, dann über Nacht auf ungefähr 0° gehalten. Kupfer(II)-Tetrasulfimid scheidet sich in groben, blaugrünen Kristallen ab, die mehrmals mit Aceton gewaschen werden.

Das Salz läßt sich weder aus Wasser noch organischen Lösungsmitteln umkristallisieren. Die blaue wässrige Lösung reagiert neutral. Zur Analyse wird das Salz zwischen Filterpapier an der Luft getrocknet. Ausbeute: 3,6 g (80 % bezogen auf CuSO₄ · 5 H₂O).

255,0; 351,3 mg Sbst.: 55,0 ; 76,1 mg Cu
 119,4; 128,3 " " : 192,2 ; 206,7 mg BaSO₄
 73,4; 112,9 " " : 4,95; 7,70 ml 0,1 n SO₄H₂

Cu₂(NSO₂)₄·8 H₂O
 (584)

Ber. Cu 21,8 S 22,0 N 9,6
 Gef. 21,6; 21,7 22,1; 22,1 9,5; 9,6;

b) Wird das an der Luft getrocknete Cu-Salz im Vakuumexsiccator (20°, 20 Torr, CaCl₂, 6 h) aufbewahrt, so weicht die ursprüngliche blaue Farbe des Oktahydrates einer chromoxid-grünen Färbung. Die Analyse ergab wechselnde und nicht ganzzahlige Mole Kristallwasser.

In der Trockenpistole (110°, 0,1 Torr, P₄O₁₀, 6 h) werden nach dem Gewichts-Verlust nur 3 Mol Kristallwasser/ Cu-Atom abgegeben, das Salz nimmt dabei moosgrüne Farbe an und ließ mit HCl und Ba²⁺ kein Sulfat erkennen.

Cu₂(NSO₂)₄·8 H₂O $\xrightarrow{110^\circ, 0,1 \text{ Torr}, P_4O_{10}, 6 \text{ h}}$ Cu₂(NSO₂)₄·2H₂O

538,6; 497,2 mg Sbst.: 97,4; 94,0 mg Gewichtsverlust

Gewichtsverlust als H₂O Abgabe: Ber. 18,5

Gef. 18,1; 18,9

236,5 mg Sbst.: 62,7 mg Cu
 126,1 " " : 10,40 ml 0,1 n SO₄H₂
 127,4 " " : 248,1 mg BaSO₄

Cu₂(NSO₂)₄·2 H₂O Ber. Cu 26,8 N 11,8 S 27,0
 (475) Gef. 26,5 11,6 26,8

Entwässert man in der Trockenpistole (120 - 130°, 0,1 Torr, P₄O₁₀, 72 h), so hinterbleibt eine hellgrüne Substanz, die beträchtliche Sulfatmengen enthält.

c) Wäscht man das mit Aceton gefällte Cu(II)-Tetra-sulfimid-Oktahydrat mit Aceton, anschließend mit Isopropanol und trocknet nur 3 h an der Luft, so erhält man ein tiefblaues 12-hydrat.

563,2 mg Sbst.: 108,6 mg Cu

162,4 " " .: 9,80 ml 0,1 n SO_4H_2

126,0 " " .: 178,0 mg BaSO_4

$\text{Cu}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cu 19,4	N 8,5	S 19,5
(655)	Gef. 19,3	8,5	19,4

Bei 4-stündigem Lagern an trockener Luft geht die leuchtend blaue Farbe in die blau-grüne des Oktahydrates über.

d) In der Trockenpistole (110° , 12 Torr, P_4O_{10} , 3 h) ändert sich die Farbe nach tiefgrün.

$\text{Cu}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{110^\circ, 12 \text{ Torr}, \text{P}_4\text{O}_{10}, 3 \text{ h}} \text{Cu}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

489,0 mg Sbst.: 111,3 mg Gewichtsverlust

Gewichtsverlust als H_2O -Abgabe: Ber. 22,0
Gef. 22,8

159,2 mg Sbst.: 40,8 mg Cu

107,3 " " .: 8,10 ml 0,1 n SO_4H_2

91,0 " " .: 167,4 mg BaSO_4

$\text{Cu}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cu 24,9	N 10,9	S 25,0
(511)	Gef. 25,6	10,6	25,8

Nickel-Tetrasulfimid, $\text{Ni}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

4,9 g (7,0 mmol) $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 3,6 g (13,7 mmol) $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 70 ml Wasser suspendiert und 3 h auf der Heizplatte unter kräftigem Rühren erhitzt. Vom entstandenen BaSO_4 wird siedend heiß abfiltriert.

Nach eintägigem Stehenlassen des grün-blauen Filtrates, überschichtet man mit einem Gemisch aus 80 ml Dioxan und 20 ml Isopropanol. Die grünen Nickel-Tetra-sulfimid-Kristalle scheiden sich nach etwa 10 h Stehen ab.

Sie werden 2-mal mit Dioxan und 2-mal mit absol. Äther gewaschen. Das Salz ist sulfatfrei. Ausbeute: 3,3 g (88 %).

240,3; 186,5 mg Sbst.: 221,7 ; 171,8 mg Ni-Diacetyldioxim
125,8; 86,9 " " .. 7,65; 5,55 ml 0,1 n SO_4H_2
132,5; 184,2 " " .. 189,8 ; 262,6 mg BaSO_4

$\text{Ni}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
(645)

Ber. Ni	18,2	N	8,7	S	19,9
Gef.	18,7; 18,7	8,5; 8,6	19,7; 19,6		

Beim Entwässern in der Trockenpistole (110° , 0,1 Torr, P_4O_{10} , 2 h) färbt sich die grüne Verbindung ockerfarben. Das entwässerte Salz ist ganz schwach sulfathaltig.

563,8; 726,3 mg Sbst.: 157,1; 205,4 mg Gewichtsverlust

Gewichtsverlust als H_2O -Abgabe: Ber. 27,9
Gef. 27,9; 28,3

166,3 mg Sbst.: 205,3 mg Ni-Diacetyldioxim
75,5; 126,1 " " .. 6,45; 10,80 ml 0,1 n SO_4H_2
171,1; " " .. 337,9 mg BaSO_4

$\text{Ni}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Ni	25,2	N	12,0	S	27,5
(465)	Gef.	25,0	12,0; 12,0	27,1		

Das Dihydrat ist hygroskopisch; an der Luft nimmt die ockerfarbene Verbindung unter Grünfärbung wieder Wasser auf. Es ist in Wasser leicht löslich; Laugen scheiden Ni-Hydroxid ab.

Al-Tetrasulfimid, $\text{Al}_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

2,08 g (3,0 mMol) $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ werden mit 1,33 g (1,99 mMol) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ in 50 ml H_2O suspendiert und 3 h auf 90° erwärmt, wobei kräftig durchgerührt wird. Dann wird heiß abfiltriert; das Wasser im Vakuum verdampft, die letzten Reste davon über P_4O_{10} entfernt. Es hinterbleibt eine klare, durchsichtige, wachsartige Masse. Sie wird mit wenigen ml absol. Äthanol solange verrieben, bis sich feine weiße Kristalle bilden. Man wäscht mit absol. Alkohol, dann Äther und trocknet (20° , 12 Torr, P_4O_{10} , 4 h). Ausbeute: 0,8 g (65 %).

Das Salz ist hygroskopisch. In Wasser ist es äußerst leicht löslich mit fast neutraler Reaktion.

186,2; 128,3 mg Sbst.: 266,4 ; 181,6 mg Al-Oxinat
 126,3; 102,5 " " : 11,80; 9,55 ml 0,1 n SO_4H_2
 146,2; 121,5 " " : 321,2 ; 266,1 mg BaSO_4
 426,3; 628,7 " " : 69,8 ; 102,2 mg Gewichtsverlust

$\text{Al}_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
 (1261)

Ber. Al	8,6	N	13,3	S	30,4	H_2O	17,1
Gef.	8,4; 8,3	13,1; 13,0	30,2; 30,1	16,4; 16,3			

Das zur Wasserbestimmung (110° , 0,05 Torr, P_4O_{10} , 2 h) in der Trockenpistole behandelte Salz gab in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ gelöst mit Ba^{2+} eine kräftige Trübung.

Hydroxylammonium-Tetrasulfimid, $(\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HNSO}_2)_4$

3,0 g (4,3 mMol) $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 1,41 g (8,6 mMol) $2 \text{ H}_2\text{NOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ werden zusammen 10 h in 120 ml H_2O bei etwa $50 - 60^\circ$ gerührt. Man trennt BaSO_4 ab und engt die verbleibende Flüssigkeit bei 20° und ~20 Torr auf 8 - 10 ml ein. Dabei entsteht ein farbloses Öl, das bei weiterem Einengen kristallisiert.

Besser erreicht man dies durch Verreiben des farblosen Öls mit absol. Äthanol, wobei bald feine weiße Kristalle entstehen. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit viel absol. Alkohol und schließlich Äther. Getrocknet wird im nicht evakuierten Exsiccator über CaCl_2 bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute: 1,2 g (62 - 63 %).

163,5; 118,6 mg Subst.: 29,20; 21,10 ml 0,1 n MnO_4K
 77,6; 94,7 " " : 161,9 ; 199,6 mg BaSO_4

$(\text{H}_2\text{NOH}.\text{HNSO}_2)_4$ Ber. H_2NOH 29,5 S 28,7
 (448) Gef. 29,5; 29,3 28,6; 28,9

Das Hydroxylammonium-Tetrasulfimid ist in Wasser gut, in organischen Solventien hingegen kaum löslich.

Benzylammonium-Tetrasulfimid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2.\text{HNSO}_2)_4$

2,0 g (5,2 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$, zweimal aus Wasser umkristallisiert und 25 ml frisch im Vakuum destilliertes Benzylamin werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach wenigen min kräftigen Siedens entsteht viel Niederschlag. Man fügt nach 2 h soviel Wasser zu, bis sich alles gelöst hat. Nun gibt man soviel Alkohol zu, bis eben eine leichte Trübung bestehen bleibt. In der Kälte kristallisieren lange, feine Nadeln aus, die an der Luft getrocknet werden. Schmp. 187° . Ausbeute: 3,7 g (95 %).

Zur Analyse wurde das Salz unter Zusatz von Aktivkohle aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) umkristallisiert.

4,210 mg Subst.: 6,848 mg CO_2 ; 2,054 mg H_2O .
 3,385 " " : 0,468 ml N_2 (730 Torr, $26,0^\circ$)
 158,8; 132,5" : 198,0 ; 165,9 mg BaSO_4

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_2.\text{HNSO}_2)_4$
 (745)

Ber. C	45,2	H	5,4	N	15,1	S	17,2
Gef.	44,4		5,4		15,1		17,2; 17,2

Hydrazinium-Tetrasulfimid, $(N_2H_5NSO_2)_4$

3,8 g (10 mMol) $(NH_4NSO_2)_4$ werden in 20 ml heißem Wasser gelöst und dazu anteilweise 40 ml 50 proz. Hydrazinhydrat gegeben. Es wurde auf der Heizplatte fast zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeleitet. Nach etwa 45 min ist im Gasraum kein NH_3 mehr nachzuweisen. Grobe, farblose Kristalle haben sich abgeschieden. Sie werden mehrmals mit Äther gewaschen, dann im Exsiccator bei 20 Torr über $CaCl_2$ getrocknet. Rohausbeute: 4,0 g (90 %).

Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst und unter Rühren mit einem Gemisch von Methanol/Äther (1 : 1) wieder ausgefällt. Ausbeute: 3,6 g (81 %).

127,5; 151,8 mg Sbst.:	267,7 ;	318,6 mg $BaSO_4$
91,7; 87,8 " "	.. 8,30;	7,95 ml 0,1 n SO_4H_2
159,8; 91,8 " "	.. 58,4 ;	33,15 ml n/40 KJO_3
$(N_2H_5NSO_2)_4$ Ber. S 28,9	N_{Tetra} 12,6	N_2H_4 28,9
(444) Gef. 28,8; 28,8	12,6; 12,7	29,3;
		29,0

Die Kristalle sind in Wasser leicht mit ganz schwach alkalischer Reaktion löslich.

Bei der N-Bestimmung mit Selen-Reaktionsgemisch wird der N_2H_4 -Stickstoff nicht erfaßt. Beleganalysen wurden mit Hydrazinsulfat p.a. (E. Merck, Darmstadt) durchgeführt:

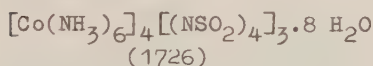
126,3; 168,5 mg Sbst.: 0,02; 0,00 ml 0,1 n SO_4H_2

Hexammin-Kobalt(III)-Tetrasulfimid

Man löst 3,8 g (10 mMol) $(NH_4NSO_2)_4$ in etwa 400 ml Wasser von 50° und fällt tropfenweise unter mechanischem

Rühren mit einer filtrierten kalt-gesättigten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich orange gefärbt ist. Der gut filtrierbare Niederschlag wird mit ganz schwach NH_3 -haltigem Wasser mehrmals gewaschen und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 5,75 g, d.h. quantitativ.

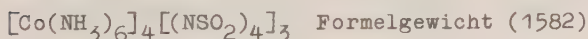
154,7; 168,3 mg Sbst.: 118,0 ; 128,7 mg Co-Anthranilat
 93,5; 113,2 " " .. 12,90; 15,65 ml 0,1 n SO_4H_2
 123,6; 138,2 " " .. 200,2 ; 223,8 mg BaSO_4
 570,0; 763,2 " " .. 46,2 ; 63,5 mg Gewichtsverlust



Ber. Co	13,7	NH_3	23,7	S	22,3	H_2O	8,35
Gef.	13,6; 13,6		23,4; 23,5		22,3; 22,2		8,1 ; 8,3

Das hellorange-farbene Salz ist im neutralen und essigsäuren Medium schwer, in kalter 2 n ClH mäßig löslich. Bei Entwässerung in der Trockenpistole tritt leichte Farbvertiefung ein. Die Wasserabgabe vollzieht sich glatt in 1 h bei 110° , 0,1 Torr über P_4O_{10} . Dabei tritt bereits geringer NH_3 -Verlust ein. Die entwässerte Verbindung ist leicht hygroskopisch.

223,2; 273,4 mg Sbst.: 184,1 ; 227,2 mg Co-Anthranilat
 113,2; 102,1 " " .. 16,40; 14,90 ml 0,1 n SO_4H_2
 93,2; 102,8 " " .. 166,9 ; 183,1 mg BaSO_4



Ber. Co	14,9	NH_3	25,8	S	24,3
Gef.	14,7; 14,8		24,6; 24,8		24,6; 24,5

Hexammin-chrom(III)-Tetrasulfimid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4[(\text{NSO}_2)_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

1,5 g (3,9 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ werden in 150 ml Wasser von 50° gelöst und tropfenweise mit kalt gesättigter $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung unter kräftigem Rühren gefällt, bis

die darüberstehende Flüssigkeit deutlich gelb geworden ist. Nach 2 h Stehen wird der gelbe, feinkristalline Niederschlag mehrmals mit warmen Wasser gewaschen und im nicht evakuierten Exsiccator 6 h über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 2,2 g (quantitativ).

127,2; 186,2 mg Sbst.: 8,40; 12,80 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$
 113,9; 128,2 " " : 15,70; 18,00 ml 0,1 n SO_4H_2 (für NH_3)
 65,7; 44,3 " " : 14,00; 9,45 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)
 97,5; 138,6 " " : 159,7; 227,8 mg $BaSO_4$
 663,5; 565,7 " " : 51,1; 44,2 mg H_2O Gewichtsverlust

$[Cr(NH_3)_6]_4[(NSO_2)_4]_3 \cdot 8 H_2O$ Formelgewicht (1698)
 Ber. Cr 12,2 NH_3 23,9 N 29,6 S 22,6
 Gef. 11,5; 11,9 23,4; 23,8 29,8; 29,9 22,5; 22,6
 H_2O 8,5
 7,7; 7,8

Die leuchtend hellgelben Kristalle sind in Wasser schwer, in 2 n Mineralsäure mäßig löslich. Konzentrierte Laugen scheiden $Cr(OH)_3$ ab. Konz. ClH löst orange-farben.

Das Kristallwasser wird unter leichter Farbvertiefung bei 110^0 , 0,1 Torr über P_4O_{10} in 18 h abgegeben, wobei auch etwas NH_3 verloren geht. Das wasserfreie Salz ist leicht hygroskopisch.

136,2; 152,6 mg Sbst.: 10,10; 11,35 ml 0,1 n $S_2O_3^{2-}$
 86,3 " " : 12,80 ml 0,1 n SO_4H_2 (für NH_3)
 94,2 " " : 21,00 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)
 123,4 " " : 224,0 mg $BaSO_4$

$[Cr(NH_3)_6]_4[(NSO_2)_4]_3$ Formelgewicht (1554)
 Ber. Cr 13,4 NH_3 26,3 N 32,4 S 24,8
 Gef. 12,9; 12,9 25,2 31,3 25,0

Hydrolysen mit 2 n ClH

A) bei Raumtemperatur

Die Tetrasulfimid-Einwaagen wurden in 60 ml kalter 2 n ClH gelöst, oder unter Rühren suspendiert. Nach 48 h wurde abfiltriert, auf das doppelte Volumen verdünnt, mit ~40 proz. Überschuß an 0,5 n BaCl₂ gefällt, 4 h stehen gelassen, dann filtriert.

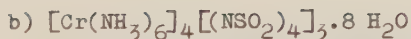
	Einwaage mg Sbst.	Auswaage mg BaSO ₄	% S
[Cr(NH ₃) ₆] ₄ [(NSO ₂) ₄] ₃ ·8 H ₂ O	827,5	21,6	3,6
[Co(NH ₃) ₆] ₄ [(NSO ₂) ₄] ₃ ·8 H ₂ O	756,3	19,8	3,6
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ · HNSO ₂) ₄	863,2	19,4	3,1

B) in der Siedehitze

[Co(NH₃)₆]₄[(NSO₂)₄]₃·8 H₂O, ferner
[Cr(NH₃)₆]₄[(NSO₂)₄]₃·8 H₂O, dann (C₆H₅CH₂NH₂ · HNSO₂)₄,
endlich (KNSO₂)₄·2 H₂O wurden mit 40 ml 2 n ClH und Glas-
siedestäbchen verschiedene Zeiten unter Rückflußkühlung
erhitzt. Dann wurde mit kaltem Wasser auf das Doppelte ver-
dünnt und das entstandene Sulfat mit 0,5 n BaCl₂ gefällt.
Nach 3 - 4 h Stehen wurde filtriert.

a) [Co(NH₃)₆]₄[(NSO₂)₄]₃·8 H₂O
mit 22,3 % Gesamt-S, davon 1/2 = 11,2 % S

Zeit min	Einwaage mg Sbst.	Auswaage mg BaSO ₄	% S
5	216,3	158,3	10,1
15	205,7	161,0	10,8
30	173,0	144,8	11,5
60	194,6	170,5	12,0
90	210,3	191,4	12,5
120	185,1	172,5	12,8



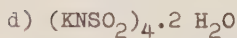
mit 22,5 % Gesamt-S, davon 1/2 = 11,3 % S

Zeit min	Einwaage mg Subst.	Auswaage mg BaSO_4	% S
5	194,3	145,8	10,3
15	205,7	161,3	10,8
30	218,6	182,9	11,5
60	186,3	169,6	12,5
90	227,2	208,0	12,6
120	246,2	236,4	13,2



mit 17,2 % Gesamt-S, davon 1/2 = 8,6 % S

5	104,5	61,6	8,1
5	136,5	83,0	8,3
30	104,7	65,6	8,6
30	141,3	87,6	8,5
60	97,1	68,7	9,7
60	112,5	76,9	9,4
90	127,4	91,3	9,9
90	138,5	99,6	9,9
120	157,4	113,1	9,9
120	186,3	139,8	10,3



mit 25,4 % Gesamt-S, davon 1/2 = 12,7 % S

5	124,6	106,0	11,7
15	132,1	122,1	12,7
30	156,3	157,0	13,8
60	123,5	130,2	14,5
90	141,8	151,6	14,7
120	153,1	167,2	15,0

Zum Vergleich wurde Hexammin-Co(III)-Trisulfimid
mit siedender 2 n ClH während 60 min hydrolysiert.



mit 23,2 % Gesamt-S, davon $2/3 = 15,5$ % S

Einwaage	Auswaage	% S
mg Sbst.	mg BaSO ₄	
225,2	252,0	15,4
186,3	210,0	15,5

Gemischte Salze vom $(\text{O}_2\text{SNK})_4$

K-NH₄-Tetrasulfimid, $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

13,3 g (62,5 mmol) über P_4O_{10} getrocknetes $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden in 120 ml absol. siedendem Acetonitril suspendiert. Dazu tropft man unter Rühren langsam 8,5 g (62,5 mmol) O_2SCL_2 gelöst in 50 ml Acetonitril. Man erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 18 h im Ölbad. Danach werden bei 25° und 15 Torr überschüssiges O_2SCL_2 und CH_3CN im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der farblose, sauer reagierende Rückstand wird unter guter Kühlung mit 40 - 60 ml 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ammoniakalisch gemacht. Das Reaktionsprodukt wird in 450 ml heißem Wasser gelöst, filtriert und zur Kristallisation aufgestellt.

Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, dann an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 9,5 g (~35 % bezogen auf $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$).

324,8; 181,5 mg Sbst.: 99,0 ; 55,2 mg K_2SO_4
 120,8; 117,2 " " .. 18,55; 18,20 ml 0,1 n SO_4H_2
 215,5; 258,6 " " .. 15,75; 16,50 ml 0,1 n NaOH
 109,8; 105,6 " " .. 248,2; 240,0 mg BaSO_4

$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ Formelgewicht (1258)

Ber. K 12,6	N 22,6	NH_4^+ 11,6	S 31,1
Gef. 13,6; 13,6	21,6; 21,7	11,5; 11,5	31,2; 31,2

Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer; in heißem ist es gut löslich. In H_2O und 2 n NO_3H ist auch nach stundenlangem Stehen bei Raumtemperatur kein SO_4^{2-} nachzuweisen.

Im neutralen Gebiet entsteht mit Ba^{2+} ein in Wasser schwer lösliches Ba-Salz, das von kalter 2 n HO_3H glatt aufgenommen wird. Bei Zusatz von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ fällt das Ba-Salz

in Nadeln wieder aus. Von 1 l kochendem Wasser werden davon etwa 500 mg ohne Zersetzung aufgenommen.

3,0 g (5,95 mmol) $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 4,6 g (11,9 mmol) $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ wurden in 100 ml heißem Wasser gelöst und zur Kristallisation aufgestellt. Ausbeute: 5,5 g (75 %) an der Luft getrocknet.

338,5; 248,3 mg Subst.: 97,6 ; 73,0 mg K_2SO_4
 113,7; 120,3 " " : 18,10; 19,25 ml 0,1 n SO_4H_2
 $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ Ber. K 12,6 N 22,6
 (1238) Gef. 12,9; 13,2 22,3; 22,4

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich mit schwach alkalischer Reaktion. Gegen 2 n Mineralsäure ist es bei Raumtemperatur hydrolysebeständig. Es unterscheidet sich kaum von dem aus $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ und O_2SCL_2 gewonnenem Salz. Hydrolyse mit heißer 2 n ClH führt in gleichen Zeiten zu SO_4/S , die zwischen denen des reinen $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ bzw. $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liegen.

Tabelle 3

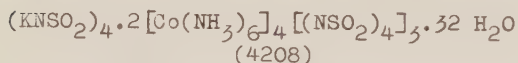
Zeit in min	Einwaage mg Subst.	Auswaage mg BaSO_4	% S	$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$	$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	261,2	266,6	14,0	15,8	11,7
15	158,0	175,0	15,2	16,7	12,7
30	220,5	256,8	16,0	17,8	13,8
60	184,4	228,2	17,0	18,8	14,5
120	158,8	204,3	17,7	19,7	15,0

Kalium-Hexammin-Kobalt(III)-Tetrasulfimid

1,2 g (~1 mmol) K, NH_4 -Salz werden in 200 ml Wasser von 50° gelöst und unter Rühren mit einer filtrierten, kalt gesättigten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich orange gefärbt bleibt.

Man läßt 4 h stehen, um die Kristallisation zu vervollständigen. Gewaschen wird mehrmals mit schwach NH_3 -haltigem Wasser, getrocknet an der Luft bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute: 4,2 g (quantitativ).

144,0; 106,6 mg Sbst.: 52,8 ; 38,1 mg K-Tetraphenylborat
 124,6; 219,3 " " : 76,0 ; 134,6 mg Co-anthranilat
 113,0; 91,9 " " : 20,05; 16,30 ml 0,1 n SO_4H_2
 177,4; 169,5 " " : 279,0 ; 267,9 mg BaSO_4



Ber. K 3,7	Co 11,2	N 25,3	S 21,3
Gef. 4,0; 3,9	10,9; 10,9	24,8; 24,9	21,6; 21,7

Das Salz bildet feine orangefarbene, nadelförmige Kristalle, die in H_2O und schwach saurem Gebiet unlöslich, in 2 n ClH mäßig löslich sind. Beim Entwässern tritt leichte Farbvertiefung ein.

Kalium-Silber-Tetra-sulfimid, $(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2 (\text{AgNSO}_2)_4$

4,5 g (3,7 mMol) K, NH_4 -Salz werden in 300 - 400 ml Wasser von 50° gelöst, dann mit 2 n NO_2H auf einen pH-Wert von 1 - 2 gebracht. Man gibt tropfenweise unter kräftigem Rühren eine Auflösung von 7,7 g (45 mMol) AgNO_3 in 40 ml Wasser hinzu.

Ein feinkristalliner Niederschlag scheidet sich ab, der von der Mutterlauge abgetrennt, 3-mal mit Wasser, ebenso oft mit absol. Methanol und 2-mal mit wasserfreiem Aceton gewaschen wird. Das Salz wird im Vakuumexsiccator (18° , 0,2 Torr, P_4O_{10} , 4 h) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 6,7 g (93 %).

179,6	mg Sbst.: 167,8	mg K-tetraphenylborat
139,7; 121,1 " "	: 5,70; 4,95	ml 0,1 n SCN^-
197,0; 176,6 " "	: 12,05; 10,80	ml 0,1 n SO_4H_2
226,1; 87,4 " "	: 321,0 ; 124,2	mg BaSO_4

$(\text{KNSO}_2)_4 \cdot 2(\text{AgNSO}_2)_4$ Formelgewicht (1956)

Ber. K 8,0	Ag 44,0	N 8,6	S 19,6
Gef. 10,2	44,0; 44,0	8,6; 8,6	19,5; 19,5

Das gemischte K,Ag-Salz ist nicht umkristallisierbar. In Wasser und den üblichen organischen Solventien ist es unlöslich, in kalter 2 n NO_3H mäßig löslich. In der Siedehitze wird es von 2 n NO_3H unter Zersetzung gelöst.

Mit Methyljodid läßt sich in minimaler Menge eine in Äther lösliche Methylverbindung gewinnen. Es entsteht nicht annähernd die nach dem Ag^+ -Gehalt der Verbindung zu erwartende Menge.

Barium-sulfimid, $\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

2,0 g (1,62 mmol) K, NH_4 -Salz werden in 500 - 600 ml Wasser von $\sim 70^\circ$ gelöst. Dazu tropft man unter kräftigem Rühren 0,5 n BaCl_2 , bis nichts mehr fällt. Am Schluß wird noch, falls nötig, mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ neutralisiert. Der farblose, fein kristalline Niederschlag wird 2 - 3-mal mit heißem Wasser gewaschen und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 3,2 g (45 %).

122,1; 131,2 mg Subst.: 83,3 ; 89,7 mg BaSO_4
 88,8; 53,4 " " .. 5,40; 3,10 ml 0,1 n SO_4H_2
 43,6; 128,3 " " .. 59,7 ; 177,0 mg BaSO_4

$\text{Ba}_2(\text{NSO}_2)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ber. Ba 39,5	N 8,1	S 18,5
(695)	Gef. 40,2; 40,3	8,5; 8,1	18,8; 18,9

In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, in siedendem lösen sich 0,5 g/l. Von kalter 2 n ClH wird das Salz glatt aufgenommen.

Ammonium-Tetrasulfimid, $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$

3,2 g (4,6 mMol) Ba-Tetra-Sulfimid-6- H_2O werden in 40 ml Wasser von 80° unter kräftigem Rühren suspendiert. Dazu gibt man 1,24 g (9,4 mMol) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gelöst in 10 ml H_2O und erhitzt unter Rühren 2 h. Dann wird noch heiß vom gebildeten Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat war sulfatfrei. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die mehrmals mit Eiswasser gewaschen werden. Das Salz wird an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 0,7 g (40 %).

66,7 mg Sbst.: 6,90 ml 0,1 n NaOH

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$	Ber. NH_4	18,8
(384)	Gef.	18,6

Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer mit neutraler Reaktion. Gut ist es in heißem Wasser löslich. Das Papierchromatogramm zeigt nur einen Fleck, der am Startpunkt verbleibt.

$(\text{AgNSO}_2)_4$

2,0 g (2,9 mMol) aus Wasser umkristallisiertes Ba-Tetrasulfimid-6- H_2O werden in 80 ml 1 n NO_3H gelöst. Langsam wird unter Rühren mit einer Lösung von 3,0 g (17,7 mMol) AgNO_3 in 20 ml Wasser gefällt. Der feinkristalline Niederschlag wird 3-mal mit Wasser, ebenso oft mit absol. CH_3OH und dann noch 2-mal mit absol. Aceton gewaschen. Ausbeute: 2,1 g (97 %).

194,9; 99,5 mg Sbst.: 10,40; 5,55 ml 0,1 n SCN^-
 182,1 " " .: 9,75 ml 0,1 n SO_4H_2

$(\text{AgNSO}_2)_4$	Ber. Ag	58,0	N	7,5
(744)	Gef.	57,6; 58,0		7,5

Debeyogramm des Silber-sulfimid im Vergleich mit dem des Silber-tetrasulfimid

AgNSO ₂				(AgNSO ₂) ₄			
14 mA	35 kV	FeK _α		14 mA	35 kV	FeK _α	6 h
2 θ			d	2 θ -s			d
10° 55'		s	10,19				
11° 45'		s	9,47				
14° 30'		st	7,67				
26° 25'		s	4,24				
34° 20'		m	3,28	35,5		ms	3,18
36° 50'		st	3,97				
38° 20'		st	2,95				
39° 25'		st	2,87	39,3		st	2,88
40° 50'		m	2,78				
43°		mst	2,64				
45° 50'		m	2,49	45,5		m	2,50
47° 15'		s	2,42				
48° 30'		s	2,36				
50° 5'		s-m	2,29	51,1		ms	2,24

Die Spalte gibt die Ergebnisse einer Zählrohraufnahme wieder, die freundlicherweise von Herrn Priv. Doz. Dr. W. LINDEMANN im hiesigen Mineralogischen Institut (Vorst. Prof. Dr. Th. ERNST) angefertigt und ausgewertet wurde. Die Angaben der rechten Spalte stammen von MEUWSEN und PAPENFUHS.

Tetra-Methyl-Tetrasulfimid, (CH₃NSO₂)₄

10,6 g (14,2 mmol) Silber-tetrasulfimid werden zusammen mit einer Spatelspitze CaCO₃ in 160 ml absol. Äther suspendiert. Dazu tropft man 15 g (~106 mmol) CH₃J gelöst in 50 ml Äther. Nun erhitzt man 4 h unter Rühren am Rückflußkühler und filtriert dann ab. Der Rückstand wird 2 h

mit Äther extrahiert; die äthrischen Lösungen werden vereinigt und das Solvens abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der zur Reinigung aus Äthanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert wird. Ausbeute 1,7 g (32 %).

4,908; 4,043 mg Sbst.: 2,638; 2,190 mg CO₂; 1,567; 1,283 mg H₂O
184,3; 125,7 " " : 19,65; 13,45 ml 0,1 n SO₄H₂

(CH ₃ NSO ₂) ₄	Ber. C 12,9	H 3,3	N 15,1
(372)	Gef. 14,7; 14,8	3,6; 3,6	14,9; 15,0

Der Methylester ist gut löslich in Alkohol, Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Äther. Aus Alkohol/Wasser-Gemischen kristallisiert er in feinen Nadeln. Schmp. 204 - 209° (Zers.).

135,4 mg Sbst.: in 8,720 g Benzol; $\Delta t = 0,189^\circ$ (kryoskop.)
102,4 " " : in 9,568 g " ; $\Delta t = 0,129^\circ$ (")
250,1 " " : in 10,121 g " ; $\Delta t = 0,317^\circ$ (")

Ber. Mol.Gewicht: 372

Gef. " " : 419; 424; 399

Die gefundenen Werte stammen von 3 Präparaten (H₃CNSO₂)₄, die wiederum aus drei (AgNSO₂)₄-Präparaten hergestellt wurden. Sie wurden über (NH₄NSO₂)₄ oder Ba₂(NSO₂)₄ gewonnen, die aus verschiedenen Umsetzungen von KN(SO₂NH₂)₂ mit SO₂Cl₂ herrühren.

Kalium-Calcium-Tetrasulfimid

1,2 g (1 mMol) K,NH₄-tetrasulfimid werden in 60 ml Wasser von 60° gelöst. Dazu tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 1,6 g (~7 mMol) CaCl₂·6 H₂O in 5 ml H₂O. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 4 h bei Raumtemperatur stehen. Die abgeschiedenen feinen Nadeln werden solange mit Eiswasser gewaschen, bis das Filtrat Cl-frei

ist. Getrocknet wird an der Luft. Ausbeute: 1,2 g (78 %).

328,3	mg Sbst.:	73,4	mg K_2SO_4
177,0; 186,4	" "	.: 9,20; 9,70	ml 0,1 n MnO_4^-
174,3;	" "	.: 13,80	ml 0,1 n SO_4H_2
115,3;	" "	.: 205,1	mg $BaSO_4$
$(KNSO_2)_4 \cdot 2 Ca_2(NSO_2)_4 \cdot 16 H_2O$ Formelgewicht (1542)			
Ber. K 10,1	Ca 10,4	N 10,9	S 24,9
Gef. 10,0	10,4; 10,4	11,1	24,5

Strontium-Tetrasulfimid

1,2 g (~1 mMol) K, NH_4 -Salz werden in 100 ml Wasser von 80° gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 2,1 g (8 mMol) $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$ in 30 ml H_2O . Es bilden sich sofort feine, farblose Nadelchen, die noch 2 h stehen gelassen werden. Man saugt ab und wäscht solange mit Wasser nach, bis im Filtrat kein Cl^- mehr nachzuweisen ist. Ausbeute: 1,5 g (80 %).

Das Salz läßt sich aus heißem Wasser mit guter Ausbeute umkristallisieren.

130,1 mg Sbst.:	8,25 ml 0,1 n SO_4H_2
185,7 " "	.: 272,8 mg $BaSO_4$
$Sr_2(NSO_2)_4 \cdot 8 H_2O$	Ber. N 8,9 S 20,3
(632)	Gef. 8,9 20,2

Umsetzung von Imido-disulfamid mit Sulfurylchlorid im

Molverhältnis 1 : 1 in siedendem Acetonitril

11,0 g (63 mMol) $HN(SO_2NH_2)_2$ werden in 260 ml siedendem absol. CH_3CN gelöst. In die siedende Lösung tropft man langsam, unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß

8,4 g (62 mmol) O_2SCl_2 gelöst in 120 ml CH_3CN . Man erhitzt unter kräftigem Rühren 18 h zum Sieden. Dabei entwickelt sich lebhaft HCl ; bereits nach 4 h beginnt sich an der Kolbenwand ein weißer Niederschlag abzuscheiden.

Nach beendeter Reaktion werden CH_3CN und O_2SCl_2 unter Feuchtigkeitsausschluß im Rotationsvakuumverdampfer abdestilliert. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wird unter Eiskühlung mit 10 ml 10 proz. NH_3/H_2O versetzt. Dann wird das Ganze mit 200 ml heißem Wasser gelöst, zur Kristallisation gebracht, abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute: 3,0 g (25 %).

125,4 mg SbSt.: 303,1 mg $BaSO_4$

110,2 " " : 11,40 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N_{NH_4})

72,3 " " : 15,00 ml 0,1 n SO_4H_2 (für N)

$(NH_4NSO_2)_4$	Ber. S	33,4	N_{NH_4}	14,6	N	29,2
(384)	Gef.	33,2		14,5		29,0

Das Salz löst sich mit fast neutraler Reaktion in kaltem Wasser schwer, besser in heißem. Die papierchromatographische Untersuchung erweist die Substanz als einheitlich. Sie bleibt sowohl im Fließmittel I als auch II am Startpunkt zurück. Das IR-Spektrum des Salzes ist identisch mit dem vom $(NH_4NSO_2)_4$.

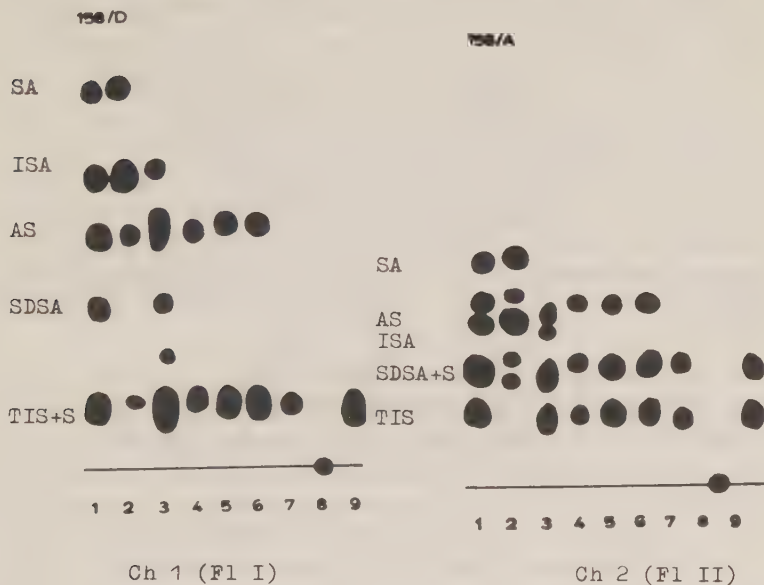
Das Filtrat vom Ammonium-tetrasulfimid aus dem Reaktionsgut obiger Umsetzung wird unter Rühren mit der 8 - 10 fachen Menge Methanol versetzt. Es entsteht eine feine kristalline Fällung. Man saugt ab, wäscht mit absol. CH_3OH , dann Äther. Ausbeute: 9,5 g (52 %).

127,2; 132,6 mg SbSt.: 12,95; 13,40 ml 0,1 n SO_4H_2

$(NH_4NSO_2)_3$	Ber. NH_3	17,7
(288)	Gef.	17,3; 17,2

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht mit schwach alkalischer Reaktion löslich. Das Papierchromatogramm zeigt, daß es nur spurenweise durch andere S-N-Verbindungen verunreinigt ist und daß der R_f -Wert in Fließmittel I und II gleich dem des $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ ist.

Papierchromatographische Untersuchung der Reaktion von
Imido-disulfamid mit Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1:1



Die Proben wurden nach Zeitplan entnommen. Dabei wurde jeweils 1,0 ml der Reaktionslösung in 1,0 ml kaltes konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ getropft.

Bahn 1: 8 μ l Testgemisch

" 2: 5 μ l Reaktionslösung kurz nach beginnendem Zutropfen von Cl_2SO_2

" 3-7: 5 μ l Umsetzung nach 5, 30, 60, 120, 420 min

" 8: 5 μ l aus heißem Wasser umkristallisierbarer Anteil

" 9: Methanolische Fällung des Filtrates vom $(\text{CH}_3\text{NSO}_2)_4$

Man sieht, daß zu Beginn nur ISA und wenig SA vorliegen. Im Laufe der Reaktion bilden sich AS, S und TIS. Als in Wasser unlöslicher Anteil findet sich TAS, als in Methanol unlöslichen Anteil findet man TIS neben wenig S.

Erhitzen von Imidodisulfamid in Acetonitril

17,5 g (100 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden 16 h in 400 ml absol. CH_3CN zum Sieden erhitzt. Danach wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und die Aufarbeitung des Rückstandes wie bei der Darstellung vom $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ vorgenommen.

Das entstandene Ammonsalz-Gemisch wird in 30 ml heißem Wasser gelöst, abfiltriert und zur Kristallisation aufgestellt. Es scheiden sich grobe, farblose Kristalle ab, die mit wenig Eiswasser gewaschen werden. Ausbeute: 1,0 g (~5 %).

147,3; 136,8 mg Sbst.: 30,60; 28,40 ml 0,1 n SO_4H_2

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ Ber. N 29,2

(384) Gef. 29,1; 29,0

Das Salz löst sich mit fast neutraler Reaktion in kaltem Wasser schwer; besser in heißem. Das IR-Spektrum ist das vom NH_4 -tetrasulfimid.

Das Filtrat von ihm wird unter Rühren mit der 8 - 10

fachen Menge Methanol versetzt. Es bildet sich eine fein kristalline, weiße Fällung. Man saugt ab, wäscht mit absol. CH_3OH , dann Äther. Ausbeute: 4,7 g (~25 %).

114,8; 137,2 mg Sbst.: 11,80; 14,15 ml 0,1 n SO_4H_2

$(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$	Ber. NH_3	17,7
(288)	Gef.	17,5; 17,5

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht mit schwach alkalischer Reaktion löslich. Durch Zugabe von Ag^+ in neutraler Lösung erhält man ein Silbersalz, das sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt und bei langsamem Abkühlen in langen Nadeln wieder ausfällt. Dies ist charakteristisch für $(\text{AgNSO}_2, \text{H}_2\text{O})_3$.

Das Papierchromatogramm des Reaktionsgutes läßt auch nur $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ und $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ erkennen.

Umsetzung von Imido-disulfamid mit Phosgen in Acetonitril

im Molverhältnis 2 : 1

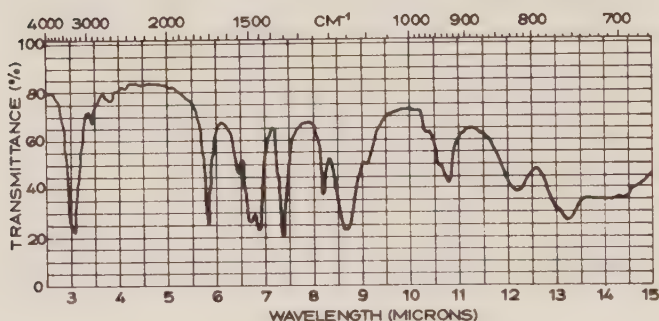
5,25 g (30 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden in 60 ml CH_3CN von 60° gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 1,48 g (15 mmol) OCCl_2 in 40 ml CH_3CN . Der Reaktionskolben ist, um Luftfeuchtigkeit fernzuhalten, an ein KOH-Trockenrohr angeschlossen. Während der Reaktion scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach etwa 8 h wird abgesaugt, zuerst mit CH_3CN , dann Äther gewaschen. Getrocknet wird über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute: 2,4 g (74 %).

118,5; 127,3 mg Sbst.: 21,65; 23,20 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{OC}(\text{NH}-\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	Ber. N	25,7
(218)	Gef.	25,6; 25,5

Die Verbindung, farblose Täfelchen, zersetzt sich bei $148 - 149^{\circ}$. Löst man wenig der Substanz in Lauge und versetzt mit einem Tropfen CuSO_4 -Lösung, so tritt augenblicklich intensive Violett-Färbung ein. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich mit stark saurer Reaktion. Auch das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Carbonyl-disulfamids, von DANNER (36) aus $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ und OCCl_2 dargestellt.

Abb. 1



IR-Spektrum $\text{OC}(\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$

Umsetzung von Sulfamidsäurechlorid und Sulfamid im Molver-

hältnis 1 : 1 in Acetonitril

4,8 g (41,5 mmol) Sulfamidsäurechlorid und 4,0 g (41,5 mmol) Sulfamid wurden in 150 ml absol. Acetonitril gelöst und 20 h lang in einem Ölbad von 80° unter Rückfluß erhitzt. Zur raschen Beseitigung des reichlich gebildeten HCl wurde ein schwacher Strom trockenen Stickstoffs durch das Reaktionsgefäß geleitet. Bereits nach 30 min

Reaktionsdauer beginnt die Kristallabscheidung.

Nach beendeter Umsetzung wurde das Solvens bei 20° und 1 - 2 Torr im Rotationsvakuumverdampfer abdestilliert. Der farblose Rückstand wurde mit 10 ml 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ alkalisch gemacht, dann das Ganze in 30 ml heißem Wasser gelöst und abfiltriert. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich grobe, farblose Kristalle ab, die mit Eiswasser, absol. Alkohol, dann Äther gewaschen wurden. Nach Luft-Trocknung war die Ausbeute: 1,2 g (15 %).

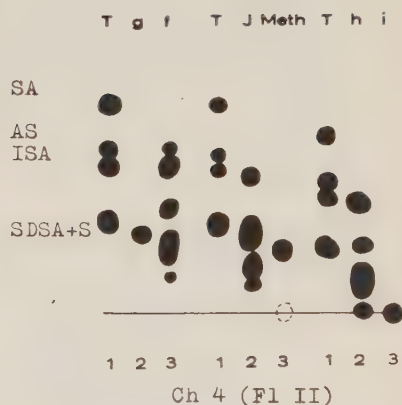
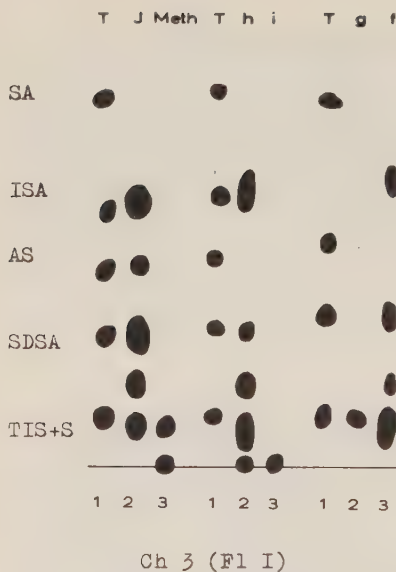
126,3; 148,5 mg Sbst.: 508,9; 363,9 mg BaSO_4
 122,8; 136,4 " " .: 12,70; 14,05 ml 0,1 n SO_4H_2
 $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ Ber. S 33,4 N_{NH_4} 14,6
 (384) Gef. 33,6; 33,7 14,5; 14,4

Papierchromatogramm und IR-Spektrum bestätigen, daß $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ vorliegt.

Wird das Filtrat vom abgetrennten $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_4$ mit dem 10-fachen Volumen Methanol versetzt, so wurden 3,4 g farblose Kristalle gefaßt. Daraus erhält man 2,4 g (30 %) reines Salz, das ein aus heißem Wasser umkristallisierbares Silbersalz ergibt. Gewaschen wurde mit kaltem Wasser, dann Alkohol und Äther. Bei 20°, 0,1 Torr, P_{40}^{10} wurde 2 h getrocknet.

136,1; 127,3 mg Sbst.: 7,15; 6,75 ml 0,1 n SCN^-
 125,6; 183,2 " " .: 6,70; 9,70 ml 0,1 n SO_4H_2
 $(\text{AgNSO}_2)_3$ Ber. Ag 58,0 N 7,5
 (558) Gef. 56,5; 57,2 7,5; 7,4

Zur chromatographischen Untersuchung wurde mit dem gleichen Ansatz gearbeitet. Nach bestimmten Zeiten wurden unter Feuchtigkeitsausschluß Proben entnommen und nach Verdünnen mit der gleichen Menge 10 proz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ chromatographiert.



T: jeweils 8 μ l Testgemisch
g: 5 μ l, des festen Reaktionsgutes in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst
f: 5 μ l, vom Reaktionsgut nach 24 h Reaktionsdauer
h: 5 μ l, Filtrat des aus H_2O umkristallisierbaren Anteils
i: 5 μ l, aus heißem Wasser umkristallisierbarer Anteil am Reaktionsgut
Meth: 5 μ l, Methanol-Fällung nach Abtrennung von TAS
J: 8 μ l, wie f, jedoch etwa doppelte Konzentration

Nach obigen Chromatogrammen entsteht bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ mit Sulfamid $(\text{O}_2\text{SNH})_3$ und $(\text{O}_2\text{SNH})_4$, die auch als NH_4 -Salze isoliert wurden. Im Reaktionsgut findet man darüber hinaus noch Stoffe, deren R_f -Werte zwischen Startlinie und dem des SO_4^{2-} liegen.

Imidosulfamid aus Amidoschwefelsäurechlorid und Sulfamid

(nach APPEL und BERGER loc. cit.)

Eine Lösung von 4,0 g (41,6 mMol) Sulfamid und 4,8 g (41,6 mMol) Amidoschwefelsäurechlorid in 220 ml Acetonitril wurde nur 7 h lang zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig leitete man einen schwachen Strom gut getrockneten Stickstoffs durch den Kolben, um den bei der Reaktion gebildeten ClH rasch zu entfernen.

Während der Umsetzung scheidet sich wenig Feststoff aus, der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 0,5 g, unreines Amidosulfat.

Das klare Filtrat wurde bei 25° und 20 Torr im Rotationsvakuumverdampfer unter Feuchtigkeitsausschluß bis zur Trockne eingengt. Die zurückbleibende farblose Substanz wurde mit Äther gewaschen und über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 6,0 g.

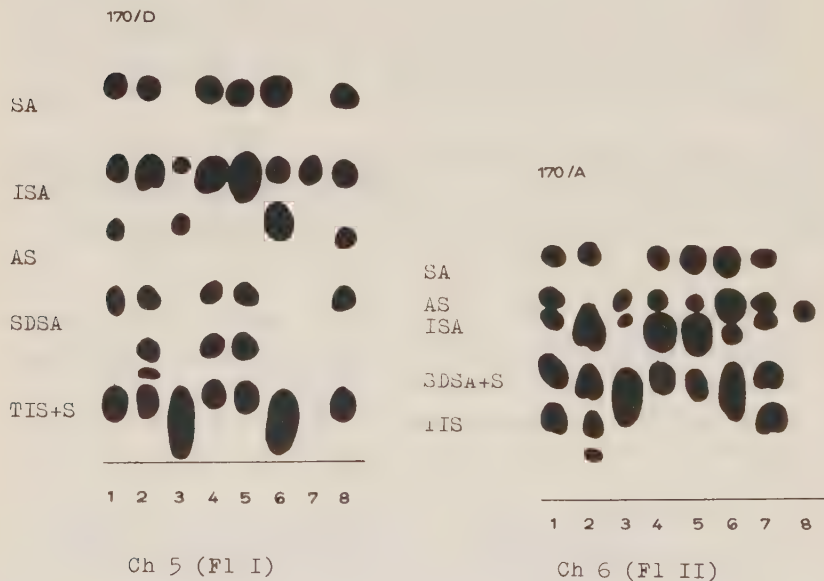
Zur Reinigung wurde aus Acetonitril/Benzol-Gemisch (20 : 15) umkristallisiert. Bei langsamem Abkühlen erhält man chromatographisch einheitliches Imidosulfamid vom Schmp. 160° in langen fiedrigen Kristallen. Ausbeute: 3,6 g (50 %).

154,8; 117,7 mg Sbst.: 26,50; 20,20 ml 0,1 n SO_4H_2
128,6; 195,8 " " .: 341,2 ; 519,8 mg BaSO_4

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	Ber. N 24,0	S 36,6
(175)	Gef. 24,0; 24,0	36,5; 36,5

Papierchromatographische Untersuchung der Reaktion

Die aufgetragenen Proben stammen aus verschiedenen Ansätzen. Sie wurden durch Lösen der verschiedenen Substanzen in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu etwa 0,1 m Lösungen, bezogen auf ISA, hergestellt.



- Bahn 1, 7 : 8 μl , Testgemisch
 " 2, 4, 5 : 5 μl , aus der Lösung gewonnenes Reaktionsgut
 " 3, 6 : 5 μl , Rückstand beim Umkristallisieren
 " 8 : 5 μl , abgetrenntes reines ISA

Aus den Chromatogrammen ist ersichtlich, daß zwar ISA im Reaktionsgut vorherrscht, daß aber daneben auch noch andere S-N-Verbindungen gebildet werden.

Im gesamten Reaktionsgut liegen vor: Spuren TIS und S; wenig SMS, SDSA, AS und viel ISA. Ebenso erkennt man noch unverbrauchtes SA.

Der Rückstand beim Umkristallisieren zeigt: viel einer Substanz deren R_f -Wert in Fl. I zwischen Startlinie und dem des TIS liegt; in Fl. II liegt er zwischen TIS und SDSA; wenig AS und SA; auf Bahn 7 noch dazu wenig SA.

Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid

Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat und Sulfamid im Molver-

hältnis 1 : 2

13,0 g (135 mMol) Sulfamid werden in 150 ml Acetonitril nötigenfalls unter Erwärmen gelöst. Man kühlt auf etwa 5° ab und tropft langsam innerhalb 90 min unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 10,0 g (67,5 mMol) Sulfuryl-diisocyanat, gelöst in 50 ml Acetonitril, zu. Durch Kühlen mit Eis wird die Temperatur zwischen 0 und 5° gehalten. Bereits nach wenigen Tropfen bildet sich eine fein kristalline Fällung. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 1 h weiter. Es wird abgesaugt, zweimal mit absol. Acetonitril und ebenso mit absol. Äther gewaschen. Getrocknet wird 1 h über CaCl_2 bei 20° und 15 Torr. Ausbeute: 22,6 g (98 %).

225,2 ; 157,4 mg Subst.: 454,5 ; 318,9 mg BaSO_4
170,5 ; 65,2 " " : 29,40 ; 11,20 ml 0,1 n SO_4H_2
6,390; " " : 1,622 mg CO_2 ; 0,840 mg H_2O

$\text{O}_2\text{S}(\text{NHCO-NHSO}_2\text{-NH}_2)_2$ Formelgewicht (340)

Ber. S 28,2	N 24,7	C 7,1	H 2,4
Gef. 27,8; 27,9	24,2; 24,2	6,9	1,5

Die Verbindung ist praktisch rein. Wird sie analysenrein gewünscht, so löst man 22,5 g unter Eiskühlung in 100 ml 5 proz. KOH. Es wird von Ungelöstem abgetrennt und das Filtrat unter Rühren und Kühlen langsam mit 2 n ClH versetzt. Dabei scheidet sich Sulfuryl-diharnstoff-monosulfonsäureamid in feinen, glänzenden Kristallschuppen ab. Zur Vervollständigung läßt man noch 1 h stehen. Dann wäscht man fünfmal mit eiskaltem Wasser und zweimal mit absol. Äther und trocknet bei 15°, 0,2 Torr, 1 h über P_4O_{10} . Schmp. 148 - 148,5° (Zers.). Ausbeute: 19,3 g (84 %).

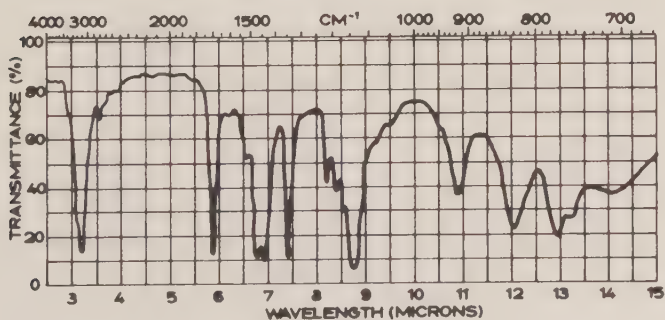
135,5; 98,2 mg Sbst.: 279,9; 200,0 mg BaSO₄
 64,5; 85,6 " " .: 11,30; 14,70 ml 0,1 n SO₄H₂
 3,958; 4,360 " " .: 1,177 mg CO₂; 0,955 mg H₂O
 O₂S(NH-CO-NH-SO₂-NH₂)₂ Formelgewicht (340)
 Ber. S 28,2 N 24,7 C 7,1 H 2,4
 Gef. 28,4; 28,0 24,6; 24,6 7,1; 7,4 1,8; 2,5

Die Titration der Verbindung mit 0,1 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator ergab:

82,6; 108,2 mg Sbst.: Ber. 9,70; 12,75 ml 0,1 n NaOH
 Gef. 5,80; 7,55 ml 0,1 n NaOH

Die feinen Kristallplättchen lösen sich in Wasser von 20° zu 2 g/l, jedoch mit stark saurer Reaktion. Wasser, das wärmer als ~55° ist, löst klar, jedoch unter Zersetzung. Unlöslich ist die Verbindung in kalter 2 n ClH; ebenso in organ. Solventien. Nach der Titration gegen 0,1 n NaOH dissoziieren nur etwas mehr als 2 H-Atome unter Bildung von Hydronium-Ionen ab.

Abb.2



IR-Spektrum: O₂S(NH-CO-NH-SO₂-NH₂)₂

Dikalium-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-dihydrat



1,0 g (2,9 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfon-säureamid werden zusammen mit 0,65 g (~6,6 mMol) Kaliumacetat in 25 ml H_2O gelöst und filtriert. Zum Filtrat werden unter Rühren langsam 50 - 80 ml Methanol getropft. Das Salz beginnt sich in weißen Flocken abzuscheiden. Nach Zugabe von weiteren 150 ml Methanol läßt man noch 1 h stehen. Es wird abgesaugt und je 2-mal mit absol. Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute: 1,3 g (98 %). Das anfallende Salz ist praktisch rein.

Zur Reinigung wird das Salz in 25 ml H_2O gelöst, abfiltriert, das Filter mit 5 ml H_2O gewaschen und das Filtrat wie oben mit Methanol gefällt. Das Salz wird an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute: 1,0 g (75 %).

71,1; 107,3 mg Sbst.: 113,5 ; 172,9 mg K-tetraphenylborat
 101,5; 102,2 " " .: 159,2 ; 160,1 mg BaSO_4
 65,5; 62,5 " " .: 8,75; 8,40 ml 0,1 n SO_4H_2
 6,645 " " .: 1,400 mg CO_2 ; 1,135 mg H_2O
 539,6 " " .: 42,5 mg Gewichtsverlust

$\text{O}_2\text{S}(\text{NK}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht (452)

Ber. K 17,3	S 21,2	N 18,6	C 5,3
Gef. 17,4; 17,6	21,6; 21,5	18,7; 18,8	5,75
	H 1,3	H_2O 8,0	
	1,9	7,9	

Das Salz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion und ist sulfatfrei. In organ. Solventien ist die Verbindung unlöslich.

Der Gewichtsverlust wurde bei 0,1 Torr und 110°, 24 h über P₄O₁₀ in der Trockenpistole ermittelt.

97,6; 134,9 mg Sbst.: 14,00; 19,30 ml 0,1 n SO₄H₂

O₂S(NK-CO-NH-SO₂-NH₂)₂ Ber. N 20,2
(416) Gef. 20,1; 20,0

Tetrakalium-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-2-Wasser

O₂S(NK-CO-NK-SO₂-NH₂)₂ · 2 H₂O

2,0 g (5,9 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in 20 ml Wasser, zusammen mit 1,4 g (25 mMol) KOH gelöst. Man filtriert und fällt unter Rühren mit dem 5 - 8-fachen Volumen Methanol. Es entsteht eine plastische Masse, die etwa 2 Tage bei ~-15° verwahrt wird. Danach war Verfestigung zu farblosen Kristallen eingetreten. Ausbeute: 2,9 g (93 %).

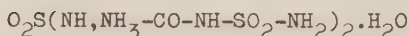
263,3; 186,7 mg Sbst.: 172,7 ; 124,5 mg K₂SO₄
215,8; 87,5 " " : 292,1 ; 117,8 mg BaSO₄
114,9; 147,1 " " : 12,90; 16,40 ml 0,1 n SO₄H₂

O₂S(NK-CO-NK-SO₂-NH₂)₂ · 2 H₂O Formelgewicht (529)

Ber. K 29,7 S 18,2 N 15,9
Gef. 29,4; 29,9 18,7; 18,5 15,7; 15,6

Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion. Fällt man seine wässrige Lösung wieder mit Methanol, so entsteht ein Produkt mit geringerem, nicht stöchiometrischem K-Gehalt.

Diammonium-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-1-Wasser



2,0 g (5,9 mmol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden mit Methylrot als Indikator in der stöchiometrischen Menge 2 n $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Es wird abfiltriert und unter Rühren mit 100 ml Methanol gefällt. Den fein kristallinen Niederschlag läßt man zur Vergrößerung der Kristalle noch 2 h stehen. Ausbeute: 0,7 g (30 %).

Zur Reinigung wird die Verbindung, wie beim Dikaliumsalz beschrieben, in wenig Wasser gelöst und mit dem 5 bis 8-fachen Volumen Methanol wieder gefällt. Ausbeute: 0,5 g (21 %).

103,8; 118,3 mg Subst.: 5,10; 6,00 ml 0,1 n NaOH
 138,7; 106,3 " " : 242,0 ; 188,0 mg BaSO_4
 77,3; 83,5 " " : 15,75; 16,95 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht (392)

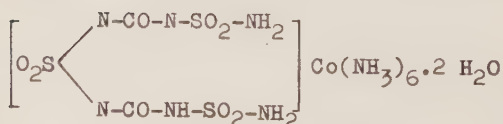
Ber. NH_4^+ 9,2 S 24,5 N 28,6

Gef. 8,9; 9,1 24,0; 24,3 28,6; 28,4

Das hygroskopische Salz löst sich in Wasser mit fast neutraler Reaktion. Von organischen Lösungsmitteln wird das Salz nicht aufgenommen. Die Verbindung ist chromatographisch rein. Ba^{2+} fällt aus der kalten wässrigen Lösung kein BaSO_4 .

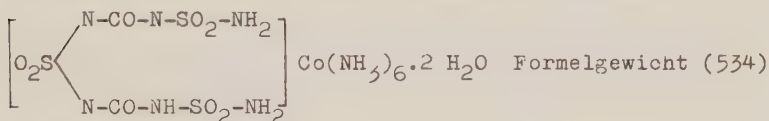
Hexammin-Co(III)-Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-

-2-Wasser



2,0 g (5,9 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst, mit etwa dem 3 - 4-fachen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Dazu tropft man langsam unter Rühren kalt gesättigte $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung. Es scheiden sich orange gefärbte Kristalle ab, die noch 1 h mit überschüssiger Luteochlorid-Lösung stehen bleiben. Dann wird abfiltriert, 3-mal mit schwach NH_3 -haltigem Wasser gewaschen und 2-mal mit Methanol. Es wird an der Luft getrocknet. Ausbeute: 3,1 g, quantitativ.

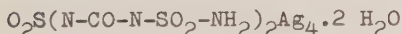
83,0; 102,5 mg Sbst.: 18,60; 23,10 ml 0,1 N SO_4H_2
 206,6; 188,1 " " : 273,2 ; 249,5 mg BaSO_4
 145,5; 268,4 " " : 88,8 ; 166,3 mg Co-Anthranilat
 7,075 " " : 1,301 mg CO_2 ; 3,375 mg H_2O



Ber. N	31,5	S	18,0	Co	11,0	C	4,5	H	5,1
Gef.	31,4; 31,5	18,2; 18,2		10,9; 11,0	5,0			5,3	

Das Salz ist unlöslich in den üblichen Solventien

Tetrasilber-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-2-Wasser



2,0 g (5,9 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in etwa 200 ml Wasser suspendiert und unter Zusatz von 1,3 g (23,2 mMol) KOH gelöst und abfiltriert. Man erwärmt das Filtrat auf etwa 50° und fällen im Dunkeln langsam unter Rühren mit 4,0 g (23,5 mMol) AgNO_3 in 100 ml H_2O . Man zentrifugiert ab, wäscht viermal mit Wasser, dreimal mit absol. Methanol und zweimal mit absol. Aceton. Getrocknet wird bei Raumtemperatur und 15 Torr über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute: 4,6 g (97 %).

267,6; 334,3 mg Subst.: 13,40; 16,70 ml 0,1 n SCN⁻
 90,5 " " : 6,60 ml 0,1 n SO₄H₂
 112,7; 154,0 " " : 100,2 ; 156,1 mg BaSO₄
 5,475 " " : 0,550 mg CO₂; 0,447 mg H₂O

O₂S(N-CO-N-SO₂-NH₂)₂Ag₄·2 H₂O Formelgewicht (804)

Ber. Ag 53,7 N 10,5 S 12,0 C 2,95 H 0,99
 Gef. 54,0; 53,8 10,2 12,2; 12,1 2,74 0,92

Das fein kristalline Salz färbt sich, dem Sonnenlicht ausgesetzt, sehr rasch dunkel. Die Lichtempfindlichkeit ist in trockenem Zustand besonders groß. Das Salz ist sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser, sowie den gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich. In kalter 2 n NO₃H löst es sich zunächst klar; nach 2 - 3 min fällt jedoch Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid aus. Heiße 2 n NO₃H löst klar, weil Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid sofort hydrolysiert wird zu Sulfat, Amidosulfat und Sulfamid.

Dibarium-sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid-5-Wasser

O₂S(N-CO-N-SO₂-NH₂)₂Ba₂·5 H₂O

2,0 g (5,88 mmol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in 100 ml ausgekochtem, CO₂-freiem Wasser unter Einleiten von NH₃ gelöst. Statt gasförmigem NH₃ läßt sich auch frisch bereitetes NH₃/H₂O verwenden. Die Lösung wird filtriert und langsam unter Rühren mit überschüssiger BaCl₂-Lösung gefällt. Dabei ist darauf zu achten, daß der pH-Wert etwa 7 beträgt. Das Salz fällt rein weiß und fein kristallin aus. Man filtriert ab, wäscht zweimal mit Wasser, dann absol. CH₃OH und ebenso oft mit Äther. Ausbeute: 3,4 g (83 %).

93,2; 108,8 mg Sbst.: 7,90; 9,35 ml 0,1 n SO_4H_2
 128,5; 132,2 " " : 127,4 ; 131,2 mg BaSO_4 (für S)
 179,8; 204,0 " " : 120,1 ; 136,5 mg BaSO_4 (für Ba)
 8,673 " " : 1,179 mg CO_2 ; 1,152 mg H_2O

$\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Ba}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht (701)

Ber. N 12,0	S 13,7	Ba 39,2	C 3,4	H 2,0
Gef. 11,9; 12,0	13,6; 13,6	39,4; 39,4	3,7	1,5

Das Salz ist aus heißem Wasser umkristallisierbar. Es wird sowohl von kalten verdünnten Säuren, als auch Laugen aufgenommen. Bei längerem Erhitzen der sauren Lösung scheidet sich BaSO_4 ab. Auch heiße wässrige Alkalien zersetzen.

Die Entwässerung gelang selbst bei 120° , 0,1 Torr und 48 h über P_4O_{10} nur unvollständig. Der Gewichtsverlust betrug 9,9 % statt 10,2 %, wenn man den Übergang des Pentahydrat in das Monohydrat zugrunde legt.

94,0; 133,2 mg Sbst.: 9,10; 12,95 ml 0,1 n SO_4H_2
 $\text{O}_2\text{S}(\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Ba}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 13,4
 (629) Gef. 13,5; 13,6

Das Salz ist sulfatfrei. Es löst sich in heißem Wasser. Mit kalter 2 n HCl tritt zunächst klare Lösung ein; nach wenigen Minuten erfolgt Abscheidung von Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid.

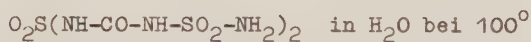
Hydrolysen von Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid

a) kalte Hydrolyse mit Wasser und 2 n ClH

Die Hydrolysen wurden in einem mit Thermostat versehenen Wasserbad bei 20° durchgeführt. Man fand selbst nach 108 h nur etwa 0,6 % S als SO_4^{2-} .

b) wässrige Hydrolyse in der Siedehitze

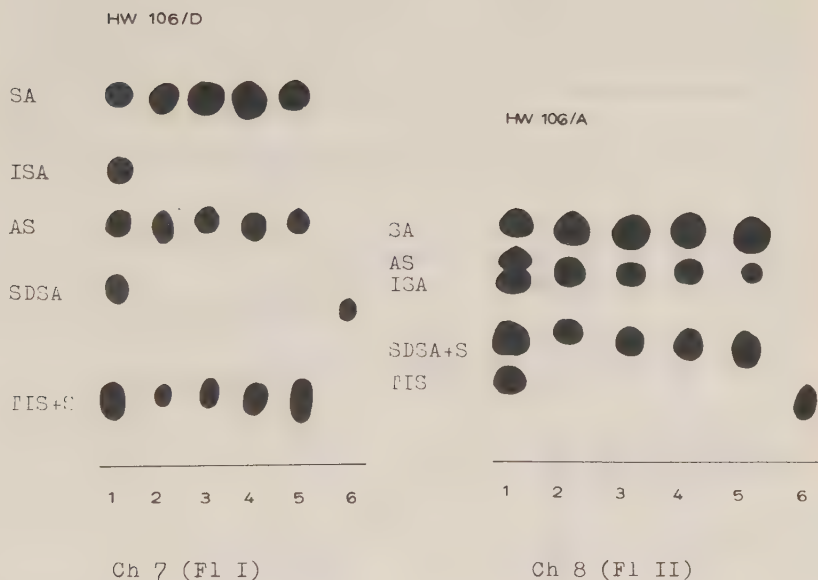
Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid wurde mit 40 ml H₂O in einer Glasschliffapparatur mit Glassiedestäbchen verschiedene Zeiten unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit H₂O auf das Doppelte verdünnt und das entstandene Sulfat wie gewöhnlich mit überschüssigem 0,1 m BaCl₂ gefällt. Nach 3 - 4 h wurde filtriert.



Einwaage O ₂ S(NH-CO-NH-SO ₂ -NH ₂) ₂ mg	Zeit min	BaSO ₄ mg	% S
146,8	5	9,6	0,9
537,6		56,7	1,5
141,2	10	13,9	1,4
299,3		22,6	1,0
195,1	30	32,4	2,3
226,9		35,1	2,1
216,4	60	52,2	3,3
251,5		61,9	3,4
161,0	120	44,6	3,8
234,4		83,3	4,9
153,3	240	51,5	4,6
344,1		152,7	6,1

Papierchromatographische Untersuchung der heißen wässrigen

Hydrolyse von $O_2S(NH-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$



Zur Chromatographie wurden jeweils 2 μ l der anfangs 0,1 m Lösung aufgetragen. Auf Bahn 1 wurden jeweils 8 μ l des Testgemisches aufgetragen. Auf Bahn 6 liefen 2 μ l der 0,2 m NH_4 -Salz-Lösung des Sulfuryl-diharnstoffmonosulfon-säureamids.

Man hydrolysiert 2,5 g Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid in 75 ml siedendem Wasser und entnimmt jeweils 10 ml zu den weiter unten angegebenen Zeiten. Zugetropt wird überschüssiges NH_3/H_2O . Wasser und überschüssiges NH_3 werden im Rotationsvakuumverdampfer bei 20°

abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand löst man in 2 ml H_2O von 50° , filtriert ab und verwendet das Filtrat zur Chromatographie.

Die beiden Chromatogramme im Fließmittel I und II zeigen qualitativ eine Abnahme des Sulfamid und Amidosulfat und eine deutliche Zunahme an Sulfat. Erhöht man die Menge aufgetragener Substanz, so ist auf Bahn 2 und 3 eine Spur Imido-disulfamid nachzuweisen. Bahn 2 - 5 zeigen den Stand der Hydrolyse nach 2, 15, 60 und 240 min.

c) Hydrolyse mit 2 n ClH in der Siedehitze

Hydrolysiert wird in 40 ml 2 n ClH, wie schon beschrieben und anschließend zum Fällern mit 0,1 m $BaCl_2$ mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt.

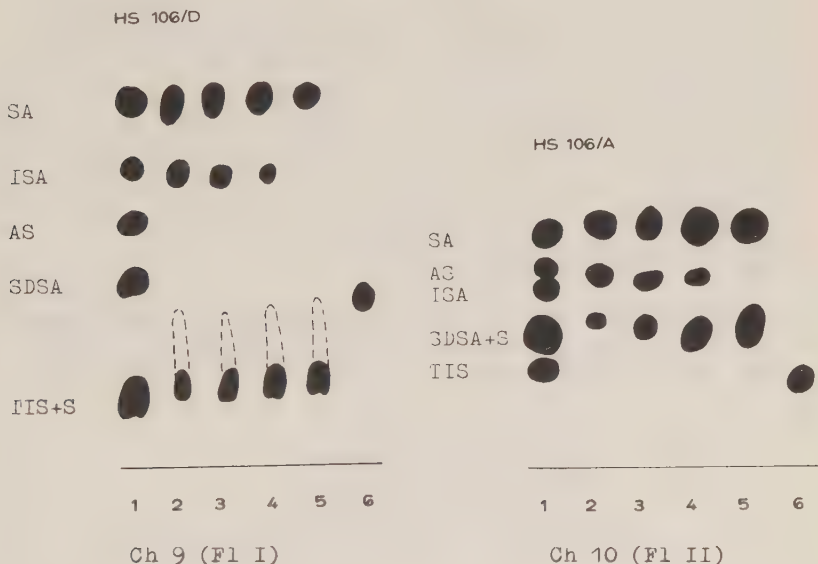
$O_2S(NH-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$ in siedender 2 n ClH

Einwaage $O_2S(NH-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$ mg	Zeit min	$BaSO_4$ mg	% S
135,7	5	52,4	5,3
170,7		62,0	5,0
159,2	10	74,5	6,4
136,6		55,5	5,6
147,1	30	106,5	9,9
145,1		120,7	11,4
124,3	60	116,7	12,9
122,0		120,3	13,5
137,6	120	149,2	14,9
208,2		227,8	15,0
135,6	240	150,4	15,3
138,9		158,5	15,7

Papierchromatographische Untersuchung der Hydrolyse durch

siedende 2 n ClH von $O_2S(NH-CO-NH-SO_2-NH_2)_2$

5,1 g Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid wurden in 150 ml siedender ClH hydrolysiert. Nach 5, 15, 60 und 240 min entnimmt man jeweils 20 ml und tropft in überschüssiges NH_3/H_2O ein. Wasser und überschüssiges NH_3 werden im Rotationsvakuumverdampfer bei 20° beseitigt. Den Rückstand löst man in 2 ml Eiswasser und verwendet das Filtrat zur Chromatographie.



Bahn 1 rührt von 8 μ l Testgemisch her; Bahn 6 hingegen von 2 μ l einer 1 m Lösung des NH_4 -Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid. Bahn 2 - 5 zeigen nach 5, 15, 60 und 240 min entnommene Proben.

In den beiden Fließmitteln zeigen Bahn 2 - 5 eine Abnahme von Sulfamid und Amidosulfat und eine Zunahme von Sulfat. Wegen der beträchtlichen Mengen NH_4Cl , die von der Darstellung der Proben herrühren, ist der R_f -Wert von Amidosulfat und Sulfamid etwas verändert.

Präparative, annähernd quantitative Verfolgung der Hydrolyse

des Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid in sied. Wasser

2,6 g (7,6 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in 100 ml Wasser 30 min im Sieden gehalten. Dann wird NH_3 -alkalisch gemacht und Wasser samt NH_3 im Rotationsvakuumverdampfer bei 40° beseitigt. Der über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Rückstand wird zur Sulfamid-Bestimmung mit Methylacetat erschöpfend extrahiert.

Rückstand: 2,7 g

Sulfamid : 1,95 g

Sulfamidfreier Rückstand: 0,7 g

441,5 mg sulfamidfreier Rückstand ergaben in der Kälte 499,6 mg BaSO_4 . Bei Zusatz von NO_2^- zum sauren Filtrat erhält man 280,0 mg BaSO_4 .

Das entspricht: Sulfamid	75,0 %
Sulfat	15,5 %
Amidosulfat	<u>8,0 %</u>
Summe	98,5 %

Präparative Bestimmung der Hydrolysenbestandteile bei der

Verseifung gegen 2 n ClH in der Siedehitze zu versch. Zeiten

a) 2,0 g Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden 5 min am Rückflußkühler mit 50 ml 2 n ClH zum Sieden erhitzt. Das Hydrolysat wird mit 25 ml konz. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzt und im Rotationsvakuumverdampfer bei 30° zur Trockne eingedampft.

Hydrolysenrückstand : 7,4 g

Erschöpfende Extraktion mit Methylacetat: 1,2 g ($\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$)
Schmp. 96°)

1027 mg sulfamidfreier Rückstand lieferten in der Kälte:

92,0 mg BaSO_4

492 mg sulfamidfreier Rückstand ergab mit NO_2^- 155,0 mg BaSO_4

Der sulfamidfreie Rückstand wurde 120 min mit 2 n ClH zum Sieden erhitzt. Es wurde ammoniakalisch gemacht und im Rotationsvakuumverdampfer bei 30° zur Trockne gedampft. Das entstandene Sulfamid wurde mit Methylacetat erschöpfend extrahiert.

4593 mg sulfamidfreier Rückstand ergab 47,5 mg Sulfamid.

Die obigen Werte ergeben: Sulfamid 60 %

Sulfat 14 %

Imidosulfamid 5 %

Amidosulfat 16 %

Summe 100 %

b) analog a), jedoch beträgt die Erhitzungsdauer 240 min

Hydrolysenrückstand : 7,5 g

Erschöpfende Extraktion mit Methylacetat: 1,0 g ($\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$)

Sulfamidfreier Rückstand : 6,5 g

1014,0 mg sulfamidfreier Rückstand lieferte 326,8 mg BaSO_4 .

Die obigen Werte ergeben: Sulfamid 50 %

Sulfat 50 %

Summe 100 %

Alkalische Hydrolyse von Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid; Aufarbeitung auf Monokalium-cyclosulfurylbiuret

4,0 g (11,8 mMol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden mit 50 ml 50 proz. KOH der Hydrolyse in der Siedehitze 2,5 h unterworfen. Versuchsanordnung: 200 ml Kolben mit Rückflußkühler und Siedestäben aus Glas. Das Hydrolysat, eine völlig farblose Lösung, wird unter Rühren mit dem 5-fachen Volumen Methanol gefällt. Nach etwa 1 h Stehen werden nochmals 100 ml Methanol zugegeben, dann abgesaugt. Ausbeute: 6,7 g.

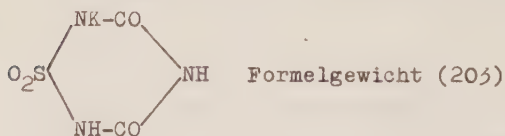
Dieses Reaktionsgut löst man in 15 - 20 ml Wasser, filtriert von Ungelöstem ab und säuert tropfenweise unter Rühren mit 30 ml konz. ClH an, wobei sich farblose, grobe Kristalle abscheiden. Man stellt über Nacht in den Kühlschrank. Nach dem Absaugen wird solange mit Eiswasser gewaschen, bis das Filtrat Cl^- -frei ist, dann 2-mal mit absol. CH_3OH und ebenso oft mit Äther. Ausbeute: 0,5 g (15 %).

148,2 mg Sbst.: 261,0 mg K-tetraphenylborat

90,1 " " : 13,25 ml 0,1 n SO_4H_2

124,3 " " : 142,8 mg BaSO_4

13,602 " " : 5,845 mg CO_2 ; 0,843 mg H_2O

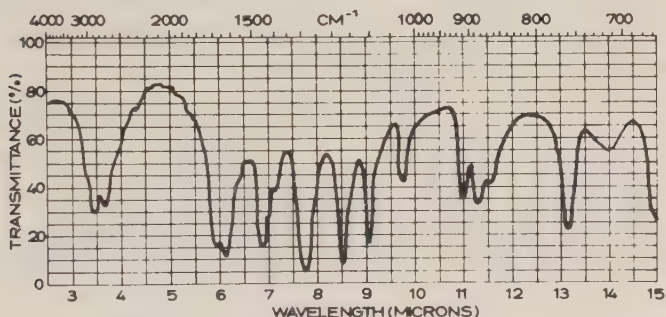


Ber. K 19,2 N 20,7 S 15,8 C 11,8 H 1,0

Gef. 19,2 20,6 15,8 11,8 0,7

Das Cyclo-monokalium-sulfurylbiuret ist in warmem Wasser gut löslich, schwer in Eiswasser, unlöslich in den üblichen organ. Solventien. Das bei der alkalischen Hydrolyse anfallende Salz ist sulfatfrei. Auch beim Zufügen von NO_2^- und H^+ in der Kälte tritt mit Ba^{2+} kein Niederschlag auf. Erst bei längerem Kochen mit NO_2^- erfolgt Zersetzung unter Bildung von SO_4^{2-} .

Abb. 3



IR-Spektrum: Cyclo-monokalium-sulfurylbiuret

Durch Änderung der Versuchsbedingungen wurde die Ausbeute an Monokalium-cyclosulfurylbiuret über 20 % gesteigert.

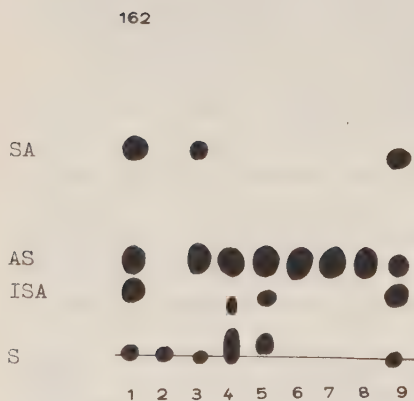
6,0 g (17,7 mmol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$ wurden mit 50 ml 30 proz. KOH 5 h lang der Hydrolyse unterworfen. Die Aufarbeitung führte zu 0,9 g (25 %) Ausbeute.

Papierchromatographische Untersuchung der Hydrolyse von Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid in 30 proz. KOH

Die präparativen Ergebnisse ließen keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Verlauf der Hydrolyse in 30 proz. KOH zu. Es wurde daher der Zerfall auf papierchromatographi-

schem Wege verfolgt und so eine weitgehende Klärung der alkalischen Spaltung erzielt.

5,0 g (14,7 mmol) Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid werden in 150 ml 30 proz. KOH zum Sieden erhitzt. Nach 0, 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min werden jeweils 20 ml entnommen und mit der 5-fachen Menge Methanol gefällt. Man saugt die Fällung ab, säuert das Filtrat an und trennt vom ausgeschiedenen KCl ab. Dieses Filtrat wird im Vakuum bei Raumtemperatur eingedunstet und zur ursprünglichen Fällung gegeben. Die vereinigten Fällungen löst man in 2 ml H₂O und verwendet 2 µl zur Chromatographie.



Ch 11 (Fl III)

Chromatogramm 11 zeigt auf Bahn 2 - 8 den Hydrolysenstand nach 0, 5, 10, 30, 60, 120, 240 min. Bahn 1 und 9: Testgemisch. Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid liefert in 30 proz. KOH Amidoschwefelsäure und Cyclo-sulfurylbiuret. Es läßt sich zwar papierchromatographisch nicht nachweisen, wurde aber präparativ erfaßt. Man erkennt deutlich auf Bahn 4 und 5 Imido-disulfamid, das nach 60 min, Bahn 6, völlig zersetzt ist. Auf Bahn 3 ist wenig Sulfamid zu sehen. Ab Bahn

3 nimmt die Konzentration von Amidosulfat zu. Sie ist am größten nach 60 - 240 min, wenn alles Imido-disulfamid zerfallen ist. Es darf daher angenommen werden, daß Amidosulfat über Imido-disulfamid gebildet wird und dieses wiederum über Sulfamid.

Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat mit Sulfamid (Molverh. 1:1)

10,0 g (67,5 mMol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ werden in 100 ml CH_3CN gelöst und auf -40° gekühlt. Unter Rühren und trockenem N_2 fügt man anteilweise 6,5 g (67,5 mMol) Sulfamid hinzu. Dann wird noch 1 h weiter gerührt, wobei die Lösung völlig klar bleibt. Man bringt auf Raumtemperatur und rührt noch 2 h. Dabei scheiden sich feine Kristalle ab, die mit Acetonitril, dann Äther gewaschen werden. Ausbeute 7,8 g (23 %).

136,3 mg Sbst.: 23,90 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$	Ber. N 24,7
(340)	Gef. 24,6

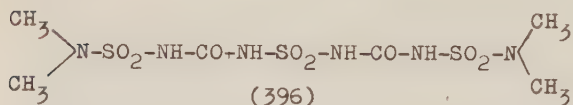
Analyse, chemisches Verhalten, sowie IR-Spektrum weisen den Endstoff als Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid aus.

Umsetzung von N,N-Dimethylsulfamid mit Sulfuryl-diisocyanat

im Molverhältnis 2 : 1 in Acetonitril

8,45 g (68 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ werden in 100 ml absol. Acetonitril gelöst. Dazu tropft man langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 5,0 g (34 mMol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ gelöst in 30 ml absol. CH_3CN . Die Temperatur der exotherm verlaufenden Reaktion wird mit Aceton/Trockeneis auf etwa -20° gehalten. Kurz nach Beginn der $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ -Zugabe scheidet sich ein fester Körper ab, der sich mit steigen der Temperatur wieder löst. Die völlig klare Lösung wird bei Raumtemperatur 15 min weiter gerührt, wobei langsam starke Kristall-Abscheidung eintritt. Es wird abgesaugt, 2-mal mit absol. CH_3CN , dann ebenso mit absol. Äther gewaschen. Getrocknet wurde bei 20 Torr, 15° , 1 h über CaCl_2 . Ausbeute: 7,5 g (56 %).

156,4; 93,6 mg Sbst.: 270,9; 161,9 mg BaSO₄
 134,2; 95,9 " " .. 20,00; 14,40 ml 0,1 n SO₄H₂
 5,873 " " .. 4,061 mg CO₂; 2,105 mg H₂O



Ber. S 24,2	N 21,2	C 18,2	H 4,1
Gef. 23,8; 23,8	20,8; 21,1	18,9	4,0

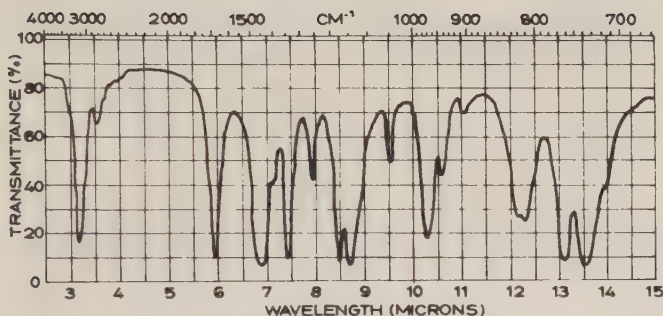
Das Sulfuryl-diharnstoff-NN'-dimethylmonosulfonsäureamid schmilzt unter Gasentwicklung bei 130 - 134°. Von 1 l kaltem Wasser werden 6,1 g aufgenommen. Es löst sich etwas in H₂O von ~50°, Acetonitril, Aceton, Methanol, Äthanol, Methylenchlorid.

In kalten Laugen oder NH₃/H₂O ist die Verbindung glatt unter Salzbindung löslich. Beim tropfenweisen Ansäuern mit 2 n ClH unter Rühren scheidet sich die Substanz in glänzenden Kristallschuppen ab. Dieses Verfahren wird am besten zur Reinigung verwandt.

Die Titration der Verbindung mit 0,1 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator ergab:

236,3; 168,2 mg Sbst.: Ber. 23,80; 17,00 ml 0,1 n NaOH
 Gef. 13,10; 9,35 ml 0,1 n NaOH

Abb. 4



IR-Spektrum: $\text{O}_2\text{S}[\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$

Hydrolysen von $\text{O}_2\text{S}[\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$

a) wässrige Hydrolyse in der Siedehitze

Die Hydrolyse wurde, wie bereits beim Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid beschrieben, in 40 ml H_2O vorgenommen. Dabei wurde nur 0,6 % S als SO_4^{2-} gefunden.

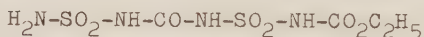
b) Hydrolyse mit 2 n ClH in der Siedehitze

Hydrolysiert wird in 40 ml 2 n ClH, wie weiter oben schon beschrieben.

$O_2S[NH-CO-NH-SO_2-N(CH_3)_2]_2$ in sied. 2 n ClH

Einwaage $O_2S[NH-CO-NH-SO_2-N(CH_3)_2]_2$ mg	Zeit min	BaSO ₄ mg	% S
377,8	5	95,8	3,5
241,5	10	64,4	3,7
257,2	30	77,5	4,2
134,4	60	44,4	4,5
198,8	120	61,9	4,3
187,5	240	66,9	4,9

Carbonyl-sulfamid-sulfamidkarbonsäure-äthylester



2,5 g (~17 mmol) $O_2S(NCO)_2$ werden in 50 ml kaltem Acetonitril gelöst. Dazu gibt man bei -40° unter kräftigem Rühren Portionsweise 1,6 g (16,7 mmol) trockenes Sulfamid. Nach 30 min fügt man 0,78 g (17 mmol) $\hat{=}$ 1,0 ml ($d_{4^{20}} = 0,789$) absol. Äthanol hinzu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Ist $\sim -25^\circ$ erreicht, so fallen Nadeln aus, die sich mit steigender Temperatur wieder lösen. Bei etwa -10° tritt bleibende Abscheidung ein. Es wird noch solange gerührt, bis das Gemisch Raumtemperatur angenommen hat, was etwa 20 - 30 min dauert. Dann wird abgesaugt, 2-mal mit absol. CH_3CN und ebenso mit absol. Äther gewaschen. Getrocknet wird bei 20° , 20 Torr, 30 min über $CaCl_2$. Ausbeute: 4,7 g (95 %).

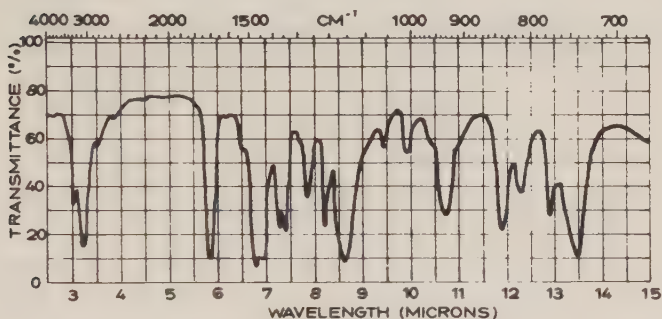
82,9; 125,3 mg Sbst.: 134,5 ; 204,3 mg BaSO₄
 118,3; 96,4 " " : 16,60; 13,50 ml 0,1 n SO₄H₂
 5,151 " " : 3,100 mg CO₂; 1,102 mg H₂O

$H_2N-SO_2-NH-CO-NH-SO_2-NH-CO_2C_2H_5$ Formelgewicht (290)

Ber. S 22,1 N 19,3 C 16,5 H 3,45
 Gef. 22,3; 22,4 19,6; 19,6 16,43 2,40

Die Verbindung schmilzt bei 147° (Zers.). Sie löst sich gut ohne Zersetzung in Wasser, Alkohol, Isopropanol, Dioxan, Methylenchlorid, Methyacetat, auch in Mischungen von Benzol oder CH_3CN mit Alkohol, Methylenchlorid, Isopropanol, Dioxan. Fast unlöslich ist die Verbindung in Benzol allein.

Abb. 5



IR-Spektrum: $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat, Sulfamid und N,N-

Dimethylsulfamid im Molverhältnis 1:1:1

5,0 g (34 mmol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ werden in 130 ml CH_3CN gelöst und auf -40° gekühlt. Dazu gibt man anteilweise unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss in trockenem Stickstoff 3,24 g (34 mmol) Sulfamid. In 30 - 45 min hat es sich vollständig gelöst.

Dann fügt man bei -30° portionsweise 4,22 g (34 mmol) N,N-Dimethylsulfamid zu und rührt solange, bis völlige Lö-

sung eingetreten ist. Entfernt man nun die Kühlung, so scheiden sich ab -10° feine Kristalle ab. Man saugt bei Raumtemperatur ab, wäscht mit Acetonitril und schließlich mit absol. Äther. Ausbeute: 11,5 g (92 %). Schmp. $135 - 137^{\circ}$ (Zers.).

122,3; 150,9 mg Sbst.: 232,3 ; 283,1 mg BaSO_4
101,1; 100,5 " " : 16,55; 16,45 ml 0,1 n SO_4H_2
2,692 " " : 1,370 mg CO_2 ; 0,645 mg H_2O

$(\text{CH}_3)_2\text{N-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH-CO-NH-SO}_2\text{-NH}_2$
(368)

Ber. S	26,1	N	22,8	C	13,0	H	3,3
Gef.	26,1; 25,8	22,6; 22,8	13,9			2,7	

Wasser von 20° löst 8,6 g/l mit stark saurer Reaktion.

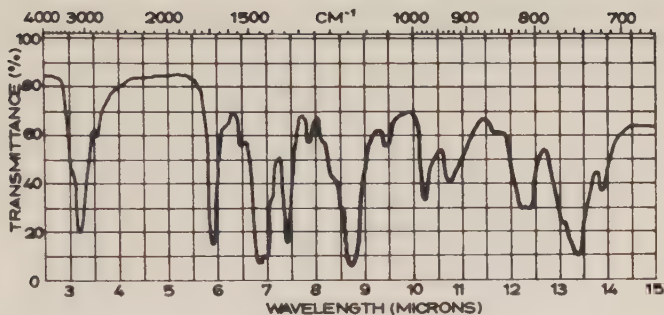
Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Dioxan, Benzol und kalter 2 n ClH , fast unlöslich in Acetonitril und Äther.

Die Titration mit 0,1 n NaOH und Phenolphthalein als Indikator ergab:

100,6; 90,9 mg Sbst.:	Ber.	11,50; 10,20 ml 0,1 n NaOH
	Gef.	5,95; 5,35 ml 0,1 n NaOH

Im Gegensatz zum Sulfuryl-diharnstoffmonosulfonsäureamid bildet das Sulfuryl-diharnstoff-sulfonsäureamid-N,N-dimethylsulfonsäureamid kein in Wasser schwerlösliches Hexammin-Co(III)-salz.

Abb. 6



IR-Spektrum: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$

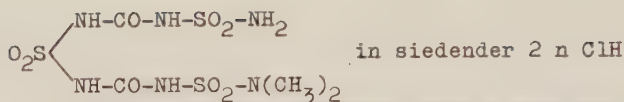
Hydrolysen von $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

a) heiße wässrige Hydrolyse

Hydrolysiert wurde wie weiter oben bereits beschrieben in 40 ml siedendem Wasser. Man erhält etwa 3 % S.

b) Hydrolyse mit 2 n ClH in der Siedehitze

Hydrolysiert wird mit 40 ml 2 n ClH, wie weiter oben schon beschrieben. Anschließend wird zum Fällern mit 0,1 m BaCl_2 mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt.



Einwaage $\text{O}_2\text{S(R}_1\text{R}_2\text{)}$ mg	Zeit min	BaSO_4 mg	% S
156,3	5	55,7	4,9
188,0	10	70,4	5,2
214,8	30	118,9	7,6
133,9	60	92,7	9,5
151,1	120	115,8	10,5
188,0	240	150,5	11,0

Carbonyl-disulfamid und Salze

5,0 g (~ 34 mmol) $\text{O}_2\text{S(NCO)}_2$ werden in etwa 100 ml absol. Acetonitril gelöst. Dazu gibt man bei -35° wie schon beschrieben unter trockenem N_2 und kräftigem Rühren portionsweise 3,3 g (~ 34 mmol) Sulfamid. Dabei ist deutliche Temperaturerhöhung zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h weiter gerührt. Dann fügt man 0,6 ml (~ 30 mmol) Wasser hinzu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und saugt ab; gewaschen wird 2-mal mit absol. Acetonitril und ebenso mit Äther. Getrocknet wird bei 15° , 15 Torr, 12 h über CaCl_2 . Ausbeute: 7,3 g (100 %).

Zur Reinigung wird bei höchstens $55 - 60^\circ$ aus Äthanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Beim langsamen Abkühlen fällt Carbonyl-disulfamid in großen, glänzenden Kristallschuppen an. Der Zersetzungspunkt liegt bei $143 - 149^\circ$. Ausbeute: 6,9 g (95 %).

107,0; 99,0 mg Sbst.: 228,1 ; 211,0 mg BaSO₄
 97,4; 102,1 " " .: 17,60; 18,25 ml 0,1 n SO₄H₂
 4,233 " " .: 0,304 mg CO₂; 1,035 mg H₂O

OC(NH-SO₂-NH₂)₂ Formelgewicht (218)

Ber. S 29,4 N 25,7 C 5,5 H 2,7
 Gef. 29,2; 29,3 25,4; 25,0 5,8 2,7

Titration mit 0,1 n NaOH und Methylrot als Indikator:

142,1; 124,5 mg Sbst.: Ber. 13,05; 11,40
 Gef. 8,35; 5,65

Barium-Carbonyl-disulfamid, OC(N-SO₂-NH₂)₂Ba.H₂O

3,3 g (15 mmol) OC(HN-SO₂-NH₂)₂ werden in 50 ml Wasser von etwa 50° gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 18 ml 1 m BaCl₂. Das Ba-Salz scheidet sich in feinen langen Kristallnadelchen ab. Die Abscheidung wird durch Kühlen vervollständigt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Eiswasser chloridfrei, dann mit absol. Methanol und schließlich Ather. Nach Trocknung (15 Torr, 12 h, 20°, CaCl₂) ist die Ausbeute: 3,5 g (63 %).

196,3; 174,2 mg Sbst.: 124,1 ; 109,1 mg BaSO₄
 148,2; 136,7 " " .: 16,00; 14,55 ml 0,1 n SO₄H₂
 196,2; 210,0 " " .: 248,8 ; 261,3 mg BaSO₄
 460,2 " " .: 21,2 mg Gewichtsverlust

Der Gewichtsverlust wurde in der Trockenpistole bei 100°, 0,2 Torr über P₄O₁₀, 24 h bestimmt.

OC(N-SO₂-NH₂)₂Ba . H₂O Formelgewicht (372)

Ber. Ba 37,0 N 15,1 S 17,3 H₂O 4,8
 Gef. 37,1; 36,8 15,1; 14,9 17,4; 17,1 4,6

130,1; 110,2 mg Sbst.: 14,40; 12,30 ml 0,1 n SO_4H_2

$\text{OC}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2\text{Ba}$ Ber. N 15,8
(354) Gef. 15,5; 15,6

Das Ba-Salz löst sich in kaltem Wasser schwer, gut in heissem Wasser. Von 2 n ClH wird es glatt aufgenommen.

Hexammin-Co(III)-Carbonyl-disulfamid,



2,2 g (10 mMol) $\text{OC}(\text{HN}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$ werden in 100 ml Wasser von 40° unter Zusatz von wenig $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Dazu tropft man unter Rühren eine kalt gesättigte $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung. Das orange farbene Kristallpulver wird abgesaugt, mit viel Wasser, absol. Metnanol, endlich Äther gewaschen. Getrocknet wird 24 h an der Luft. Ausbeute: 3,3 g (quantitativ).

167,3; 218,9 mg Sbst.: 108,1 ; 139,0 mg Co-Anthranilat
63,5; 91,8 " " .. 14,85; 21,35 ml 0,1 n SO_4H_2
148,2; 156,7 " " .. 200,3 ; 215,5 mg BaSO_4

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{OC}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Formelgewicht (1025)

Ber. Co 11,5 N 32,8 S 18,8
Gef. 11,5; 11,3 32,7; 32,5 18,6; 18,7

Das orange farbene Salz läßt sich im Gegensatz zum entsprechenden Salz des Sulfuryl-disulfamids nicht aus heißem Wasser umkristallisieren. Von kalter 2 n Essigsäure und 2 n Mineralsäuren wird es glatt aufgenommen.

Dikalium-Carbonyl-disulfamid, $\text{OC}(\text{NK}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3,3 g (15 mMol) $\text{OC}(\text{HN}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$ werden in eine Lösung von 1,7 g (30 mMol) KOH in 20 ml Wasser eingetragen.

Die entstandene Lösung wird filtriert und unter Rühren 100 ml Methanol zugetropft.

Nach 2 h wird das sich erst ausscheidende farblose Öl kristallin. Man saugt rasch ab, wäscht gut mit absol. Methanol, dann Äther. Getrocknet wird an der Luft. Ausbeute: 3,7 g (80 %).

463,5; 358,2 mg Sbst.: 254,8 ; 194,4 mg K_2SO_4
136,3; 148,2 " " .: 17,50; 19,05 ml 0,1 n SO_4H_2
173,2; 114,9 " " .: 261,0 ; 172,8 mg $BaSO_4$

$OC(KN-SO_2-NH_2)_2 \cdot H_2O$ Formelgewicht (312)

Ber. K 25,0 N 17,9 S 20,5

Gef. 24,6; 24,3 18,0; 18,0 20,7; 20,7

Das Salz ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion leicht löslich; in organischen Solventien unlöslich.

Disilber-Carbonyl-disulfamid, $OC(NAg-SO_2-NH_2)_2$

2,2 g (10 mmol) Carbonyl-disulfamid werden in 200 ml Wasser von 30° gelöst. Dazu gibt man 5,1 g (30 mmol) $AgNO_3$ gelöst in 30 ml Wasser. Bei Gegenwart von Methylrot wird unter Rühren 2 n NH_3/H_2O in die klare Lösung getropft. Kurz vor dem Neutralpunkt beginnt sich das Salz kristallin abzuscheiden. Beim Erreichen des Neutralpunktes ist die Fällung vollständig.

Man wäscht gut mit Wasser, absol. Methanol und Aceton. Getrocknet wird 8 h bei 15 Torr, 20° über P_4O_{10} . Ausbeute: 4,1 g (quantitativ).

158,6; 228,3 mg Sbst.: 7,25; 10,45 ml 0,1 n NH_4SCN
137,7; 118,3 " " .: 12,75; 11,10 ml 0,1 n SO_4H_2
125,3; 248,7 " " .: 132,3 ; 266,0 mg $BaSO_4$

$\text{OC}(\text{Nag-SO}_2\text{-NH}_2)_2$	Ber. Ag 49,9	N 13,0	S 14,8
(432)	Gef. 49,5; 49,4	13,0; 13,1	14,5; 14,7

Das farblose, lichtempfindliche Kristallpulver löst sich in 2 n NO_3H und 2 n $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$; es ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser.

Diammin-Kupfer(II)-carbonyldisulfamid, $\text{OC}(\text{N-SO}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$

2,2 g (10 mMol) $\text{OC}(\text{NH-SO}_2\text{-NH}_2)_2$ werden in 40 ml 2 n NH_3 gelöst und filtriert. Zum Filtrat tropft man unter Rühren langsam eine Lösung von 1,7 g (10 mMol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Aus der tiefblauen Lösung scheiden sich rasch feine, dunkelblaue Nadelchen ab. Man wäscht mehrmals mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, dann absol. Alkohol, schließlich Äther. Getrocknet wird im nicht evakuierten Exsiccator über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute: 2,8 g (90 %).

234,5; 383,6 mg Subst.:	47,5 ; 76,7	mg Cu
93,5	" "	ml 0,1 n SO_4H_2
2,573	" "	ml N_2 (733 Torr; 23°)
121,0; 167,0	" "	mg BaSO_4
3,849	" "	mg CO_2 ; 1,337 mg H_2O

$\text{OC}(\text{N-SO}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ Formelgewicht (314)

Ber. Cu 20,2	N 26,8	S 20,4	C 3,83	H 3,19
Gef. 20,3; 20,0	26,9; 26,8	20,4; 20,3	4,08	3,89

Das Salz ist in kaltem Wasser und den üblichen organischen Solventien unlöslich. In heißem Wasser löst es sich unter Zersetzung. Von kalter 2 n ClH wird das Salz aufgenommen; nach 2 min scheidet sich farbloses $\text{OC}(\text{NH-SO}_2\text{-NH}_2)_2$ ab.

Umsetzung von Sulfuryl-diisocyanat und Imido-disulfamid

im Molverhältnis 1 : 2 in Acetonitril

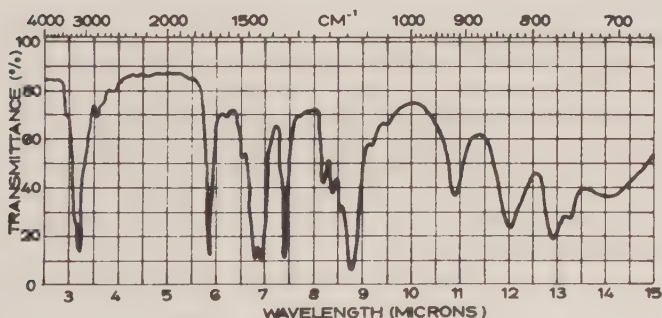
11,0 g (63 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ werden in 180 ml CH_3CN gelöst. Dazu tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 5,0 g (34 mmol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NCO})_2$ in 30 ml CH_3CN . Durch Kühlen mit Wasser wird die Reaktionstemperatur auf etwa 10° gehalten. Nach 20 min fällt ein weißer Feststoff; man wartet noch etwa 1 h, saugt dann ab, wäscht mit Acetonitril und Äther. Ausbeute: 6,0 g (52 %).

120,3 ; 102,5 mg Subst.: 21,05; 18,00 ml 0,1 n SO_4H_2
 136,7 ; 142,8 " " : 280,1 ; 29,2 mg BaSO_4

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2)_2$	Ber. N 24,7	S 28,2
(340)	Gef. 24,4; 24,6	28,2; 28,2

Analyse, chemisches Verhalten und IR-Spektrum weisen das Umsetzungsprodukt als Sulfuryl-dinarnstoffmonosulfonsäureamid aus.

Abb. 7



IR-Spektrum: Umsetzungsprodukt

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) A. Hantzsch und A. Holl, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3430 (1901)
- 2) A. Hantzsch und B. C. Stuer, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1022 (1905)
- 3) F. Ephraim und M. Gurewitsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 138 (1910)
- 4) H. Oertel, Dissertation Erlangen 1957
- 5) W. Joseph, Dissertation Erlangen 1955
- 6) G. Leiderer, Dissertation Erlangen 1963
- 7) A. W. Kirssanow und J. M. Solotow, J. allg. Chem. 20, 1790 (1950) russ.
- 8) L. M. Wolstein und M. M. Slutzkaja, J. allg. Chem. 27, (89) 2913 (1957)
- 9) A. W. Kirssanow, Commun. Acad. Sci. 426 (1950) ref. Chem. Zentr. 122, 3168 (1951)
- 10) W. Oberseiter, Dissertation Erlangen 1958
- 11) E. Fluck und M. Becke - Goehring, Z. anorg. Chem. 292, 229 (1957)
- 12) R. Appel und M. Goehring, Z. anorg. Chem. 271, 171 (1953)
- 13) K. Bencker, Dissertation Erlangen 1962
- 14) J. Kubik und W. Wanek, Chemicky Listy 1193-1196 (1955)
- 15) R. Appel und W. Huber, Z. anorg. allg. Chem. 275, 338 (1954)
- 16) Th. Papenfuhs, Dissertation Erlangen 1962
- 17) M. Becke - Goehring und S. Saliba, noch nicht veröffentlicht. Notiz aus M. F. Lappert und G. J. Leigh, Developments in Inorganic Polymer Chemistry, Elsevier Publishing Company 1962, S. 113
- 18) P. W. Schenk, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 94 (1942)
- 19) M. Becke - Goehring, Z. angew. Chem. 73, 592 (1961)
- 20) A. Meuwesen und Heinze, Z. anorg. Chem. 275, 49 (1954)
- 21) L. F. Wieninger, Z. anal. Chem. 112, 363 (1938)
- 22) W. Joseph, Diplomarbeit Erlangen 1953

- 23) Bencker, Leiderer, Meuwsen, Z. anorg. allge. Chem. 224, 202 (1963)
- 24) U. Kaufmann, Dissertation Erlangen 1962
- 25) D. Zöllner, Diplomarbeit Erlangen 1963
- 26) A. Stübinger, Dissertation Erlangen 1962
- 27) R. A. Penemann, J. anal. Chem. 20, 1058, (1948)
- 28) P. Raff und W. Brotz, Z. anal. Chem. 133, 241 (1951)
- 29) E. Tide und A. Ragoß, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 656 (1923)
- 30) Lehmann und Kempe, Chem. Tech. 9, 719 (1957)
- 31) Feigl in Fresenius - Jander, Handbuch der analytischen Chemie (Chrom-Band) S. 61, Springer Verlag 1958
- 32) Bray, Simpson, Mc Kenzie, J. Am. Soc. 41, 1370 (1919)
- 33) M. Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Berlin 1957
- 34) R. Appel und G. Berger, Z. anorg. allge. Chem. 327, 114 (1964)
- 35) W. Siegelin, Diplomarbeit Erlangen 1963
- 36) M. Danner, Dissertation Erlangen 1964
- 37) R. Graf, Chem. Ber. 92, 509 (1959)
- 38) R. Appel und G. Berger, Chem. Ber. 91, 1340 (1958)
- 39) Th. Curtius, Z. angew. Chem. 28, III, 5 (1915)
- 40) R. Graf, Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 1071 (1956)
- 41) R. Appel und G. Berger, Ber. dtsh. chem. Ges. 91, 1200 (1958)
- 42) Dtsch. Bundes-Pat. 940351 Farbwerke Hoechst AG
- 43) R. Appel und H. Gerber, Angew. Chem. 70, 271 (1958)
- 44) H. Gerber, Dissertation Heidelberg 1960
- 45) F. Ephraim, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 776 (1902)
- 46) J. Harmon, U. S. patent 2, 145, 392; C. A. 33, 3399 (1939)
- 47) P. W. Garbo, U. S. patent 2, 524, 049; C. A. 45, 2019 (1951)
- 48) E. A. Werner, J. chem. Soc. (London) 103, 1010 (1913)
- 49) Meuwsen und Papenfuhs, Z. anorg. allgem. Chem. 318, 190 (1962)

- 50) E. Schmidt, J. prakt. Chem. (2) 5, 39 (1872)
- 51) G. Schiff, Ann. 291, 374 (1897)
- 52) R. Appel und W. Senkpiel, Ber. dtsch. chem. Ges. 91,
1195 (1958)
- 53) R. Reuschel, Dissertation Erlangen 1964

Lebenslauf

Am 6. Januar 1936 wurde ich als erstes von vier Kindern der Eheleute Paul und Margarete Siegelin geboren. Mein Vater ist Beamter bei der Stadt Nürnberg.

In Nürnberg besuchte ich von 1942 bis 1946 die Volksschule, von 1946 bis 1956 die Dürer-Oberrealschule, wo ich 1956 das Reifezeugnis erhielt.

Im November 1956 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Chemie zu studieren. Im Februar 1960 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Mai 1962 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Das Diplom erhielt ich im Juli 1963.

Seit Mai 1960 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft, seit August 1963 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am hiesigen Institut für Anorganische Chemie beschäftigt.

Im September 1963 heiratete ich.

Fotodruck

- Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 -